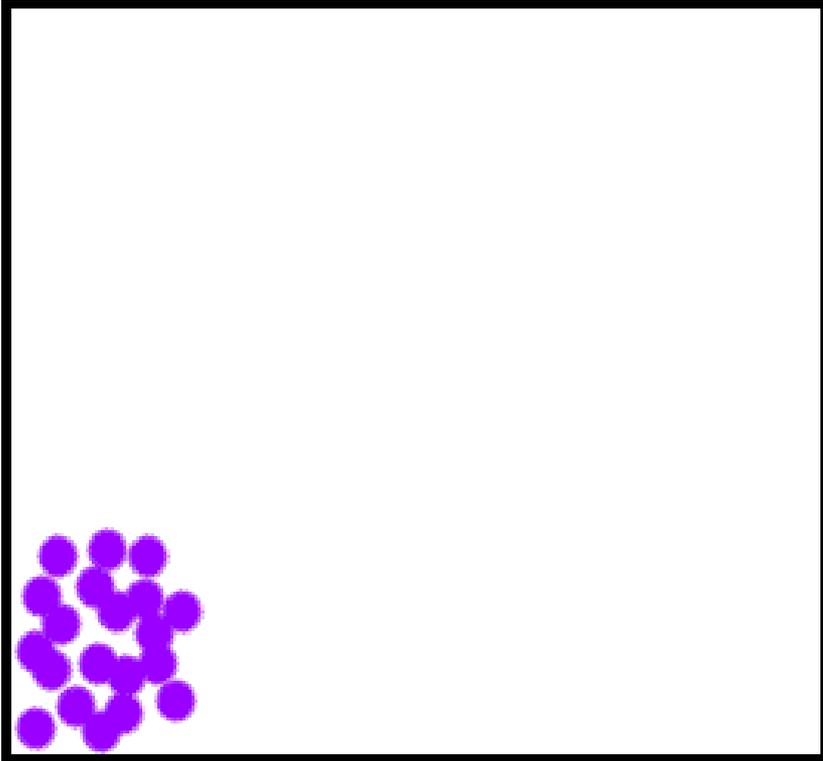


La diffusione

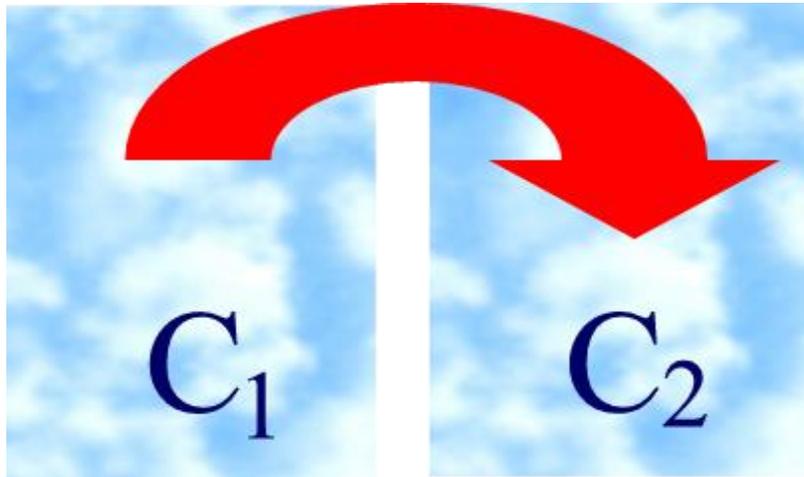


- Si origina quando all'interno di una soluzione esistono zone a differente concentrazione
- Il sistema non è in equilibrio
- Le molecole di inchiostro si spostano dal punto in cui sono più concentrate alla zona in cui sono più diluite
- Dal punto di vista termodinamico il potenziale chimico dell'inchiostro tende a diminuire

Il potenziale chimico

$$\Delta G_{T,P} = n (\mu_2 - \mu_1)$$

$$\mu = \mu_o + RT \ln \left(\frac{C}{C_o} \right)$$



$\Delta G = 0$ $\mu_1 = \mu_2$ all'equilibrio

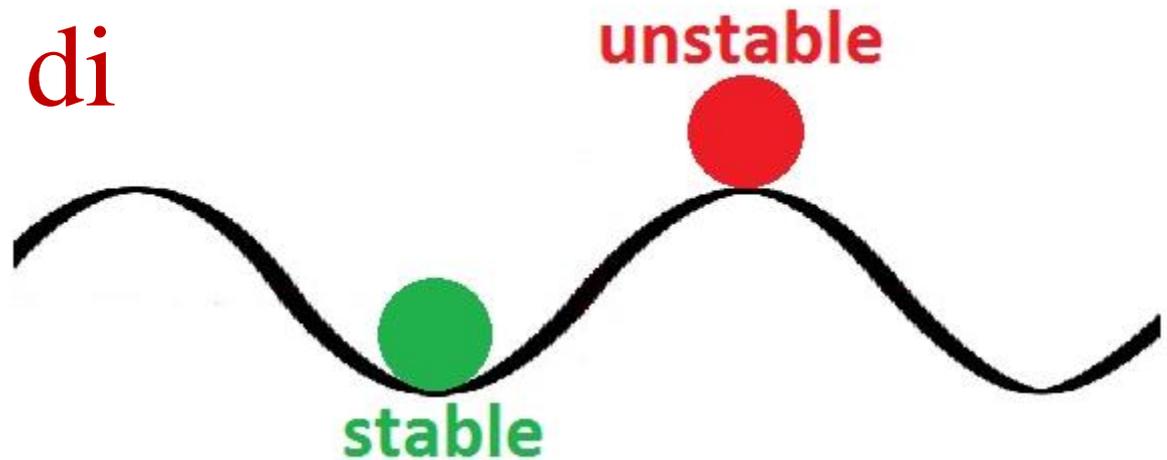
$\Delta G > 0$ $\mu_1 < \mu_2$ non spontaneo

μ_1

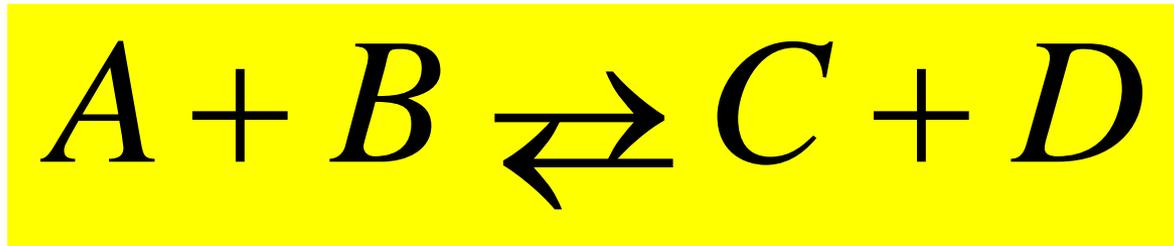
μ_2

$\Delta G < 0$ $\mu_1 > \mu_2$ spontaneo

In condizioni di equilibrio

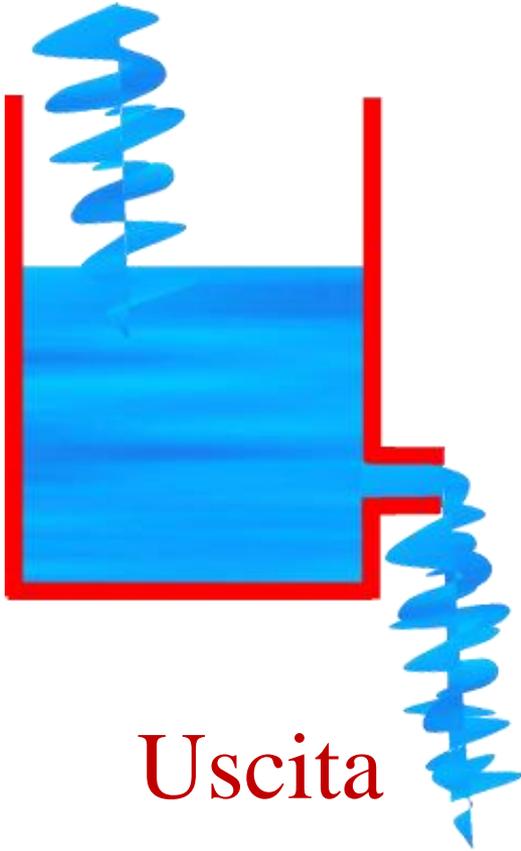


- Situazione dinamica in cui le trasformazioni possibili avvengono ad eguale velocità in direzioni opposte



- Non vi è tendenza al cambiamento delle quantità dei reagenti o dei prodotti
- Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti sul scala macroscopica

Entrata

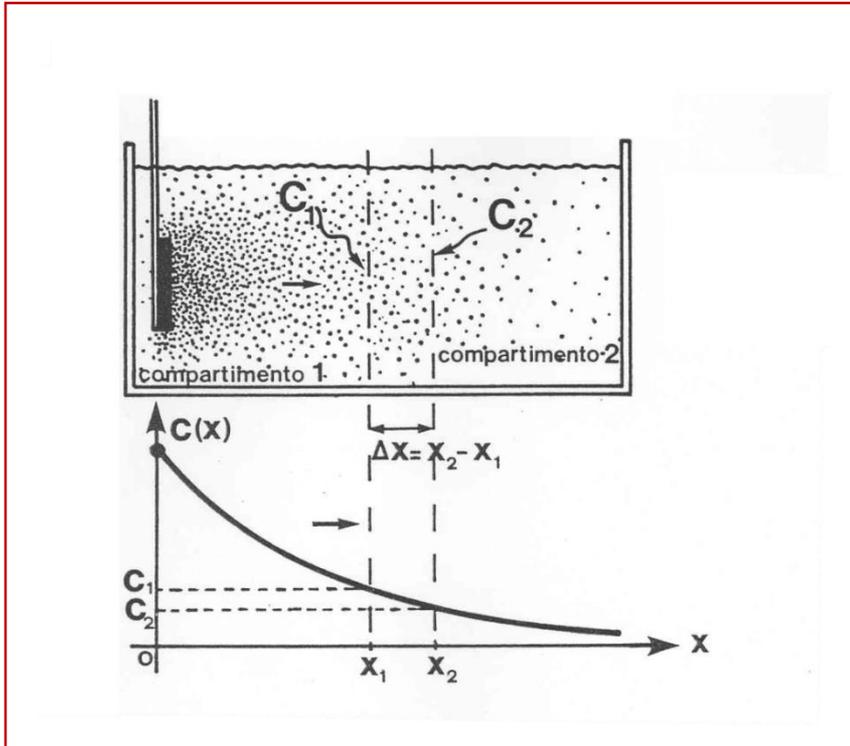


Lo stato stazionario

- Il sistema non è in equilibrio dal punto di vista termodinamico ma le velocità dei processi e delle reazioni rimangono costanti nel tempo

$$V_{\text{entrata}} = V_{\text{uscita}}$$

Il fenomeno della diffusione



- Se esistono due compartimenti a differente concentrazione si osserva la diffusione delle molecole presenti nella zona a concentrazione maggiore verso la zona a concentrazione minore

Si instaura un flusso netto di soluto, J_s , attraverso lo strato di spessore Δx , diretto verso il compartimento a concentrazione inferiore, che si annulla quando la concentrazione è divenuta completamente omogenea

Termodinamica dei sistemi irreversibili

- Studia i fenomeni che regolano lo scambio di energia e materia in condizioni di non equilibrio e di irreversibilità
- Viene definita:

La potenza

$$P = \frac{W}{t} = \frac{F \cdot s}{t} = F \cdot v$$

Per N oggetti

$$P = F \cdot v \cdot N = F \cdot J$$

In generale $P = X \cdot J$

- X = forza generalizzata (può non essere una forza in senso stretto)
- J = flusso associato alla forza

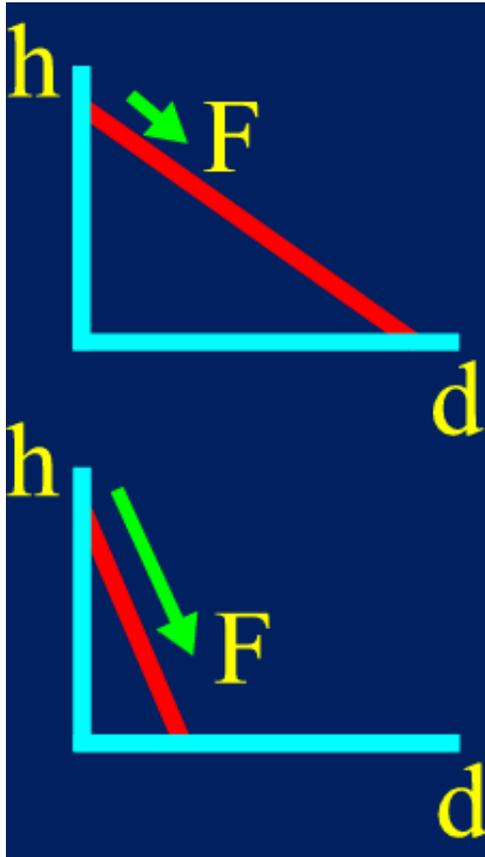
Le forze ed i flussi sono collegate da relazioni del tipo : $J = L \cdot X$

Dove L rappresenta un coefficiente caratteristico detto **coefficiente fenomenologico**

Forze (X) e flussi coniugati (J)

Flusso (J)	Forza generalizzata (X)	Processo	Potenza
Corrente elettrica	Potenziale elettrico $\Delta\Psi$	Flusso di corrente I	$I \cdot \Delta\Psi$
Flusso di specie non cariche	Potenziale chimico $\Delta\mu$	Flusso di materia J_i	$J_i \cdot \Delta\mu$
Flusso di specie cariche	Potenziale elettrochimico $\Delta\Psi$	Flusso ionico J_i	$J_i \cdot \Delta\Psi$
Flusso di calore	Temperatura ΔT	Flusso di calore J_q	$J_q \cdot \Delta T$
Flusso di volume	Pressione idrostatica ΔP	Flusso di volume J_V	$J_V \cdot \Delta P$

I gradienti

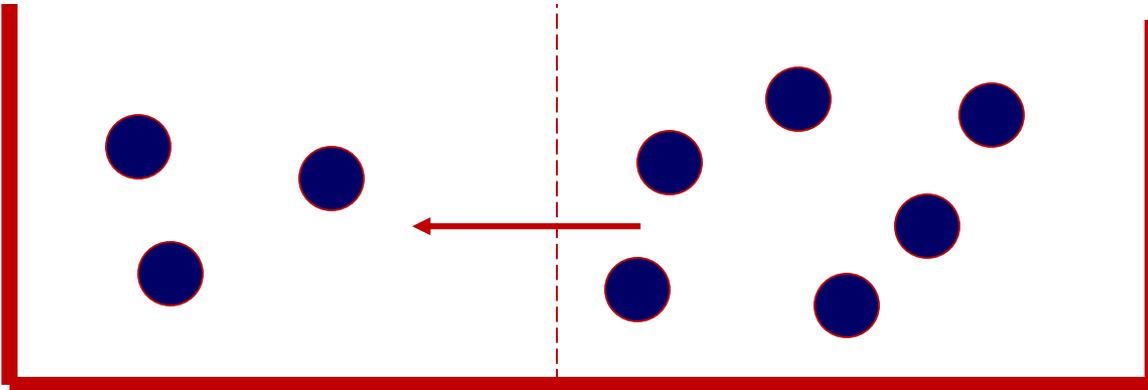


- L'intensità di una forza (\mathbf{F}) si comporta come un piano inclinato
- Non è solo l'altezza (\mathbf{h}) che conta ma anche la distanza percorsa sulla quale ha luogo la variazione di altezza
- Se la variazione di altezza ha luogo su una distanza breve la forza sarà più grande rispetto a quella che ha luogo su una distanza maggiore

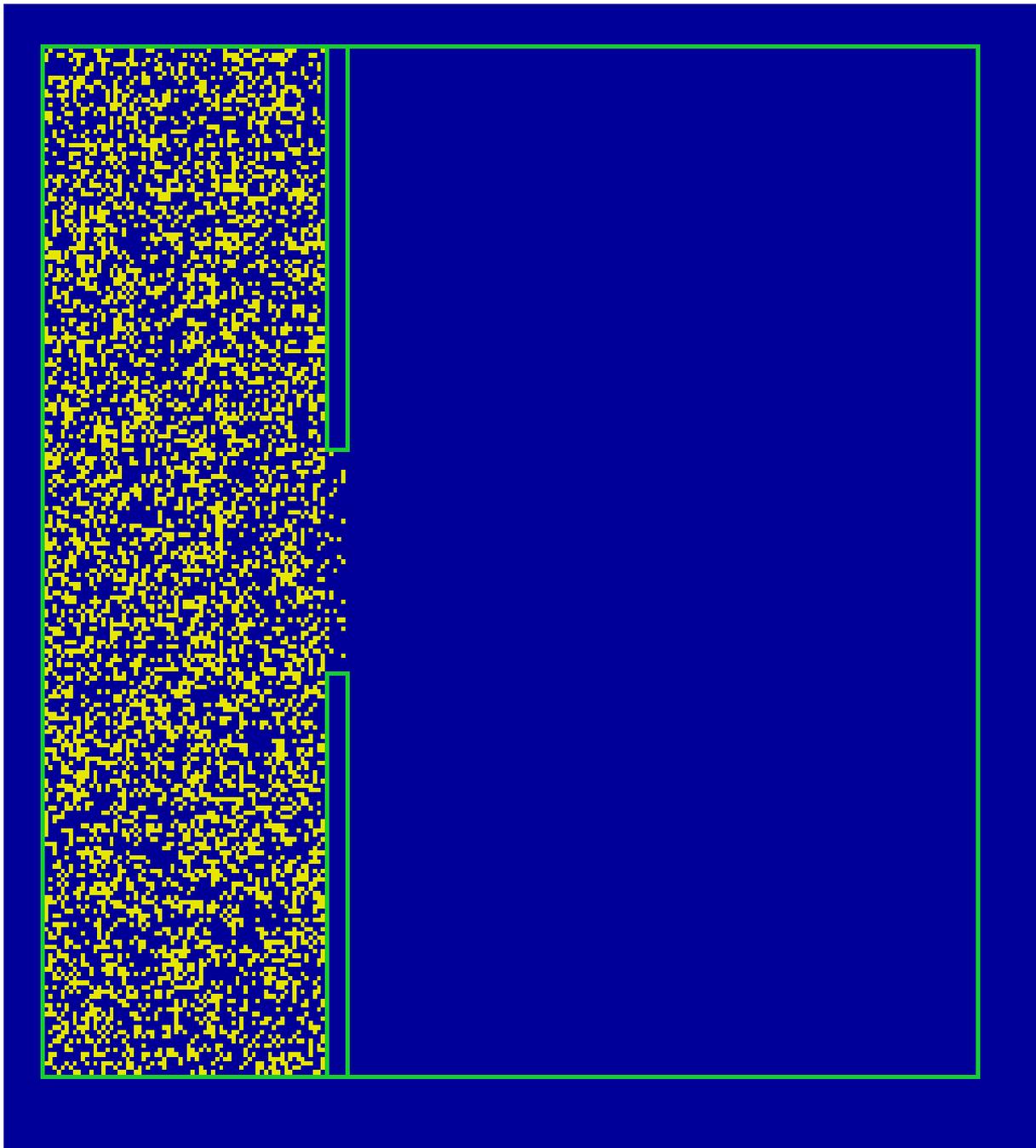
Il flusso di materia

- Il flusso (J_s) corrisponde al numero di moli di un soluto (s) che attraversa un piano immaginario nell'unità di tempo per unità di superficie

$$J = \frac{\text{numero di moli}}{\text{tempo} \cdot \text{superficie}}$$



I flussi netti attraverso le membrane cessano quando viene raggiunta una situazione di equilibrio

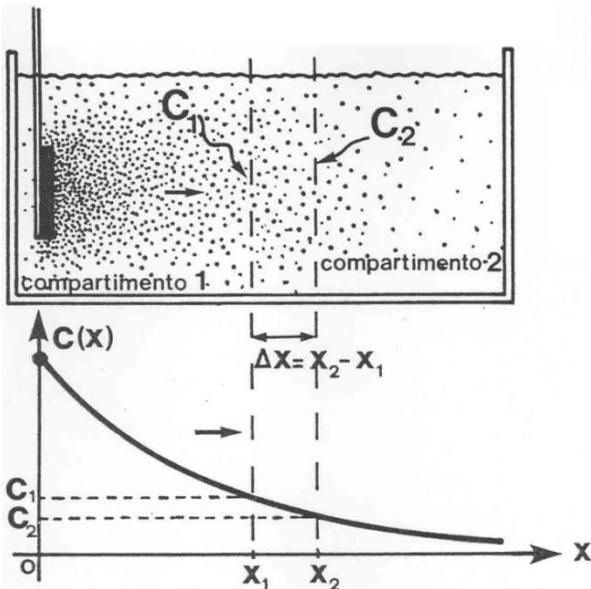


Si osserva
un
apparente
moto
direzionale
di materia

La prima legge di Fick

- Il flusso di materia è maggiore quanto più elevata è la differenza di concentrazione (ΔC) che esiste tra i due piani immaginari e diminuisce all'aumentare della distanza tra i due piani (Δx)

$$J_s = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$



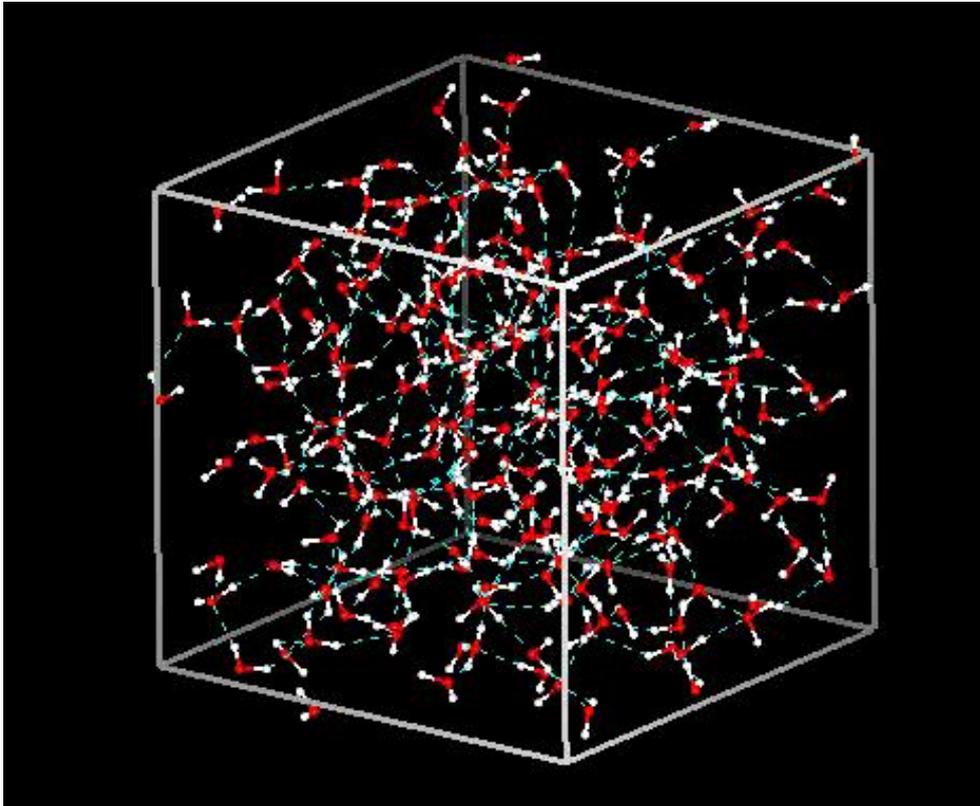
Dove:

D è il coefficiente di diffusione

ΔC è la differenza di concentrazione

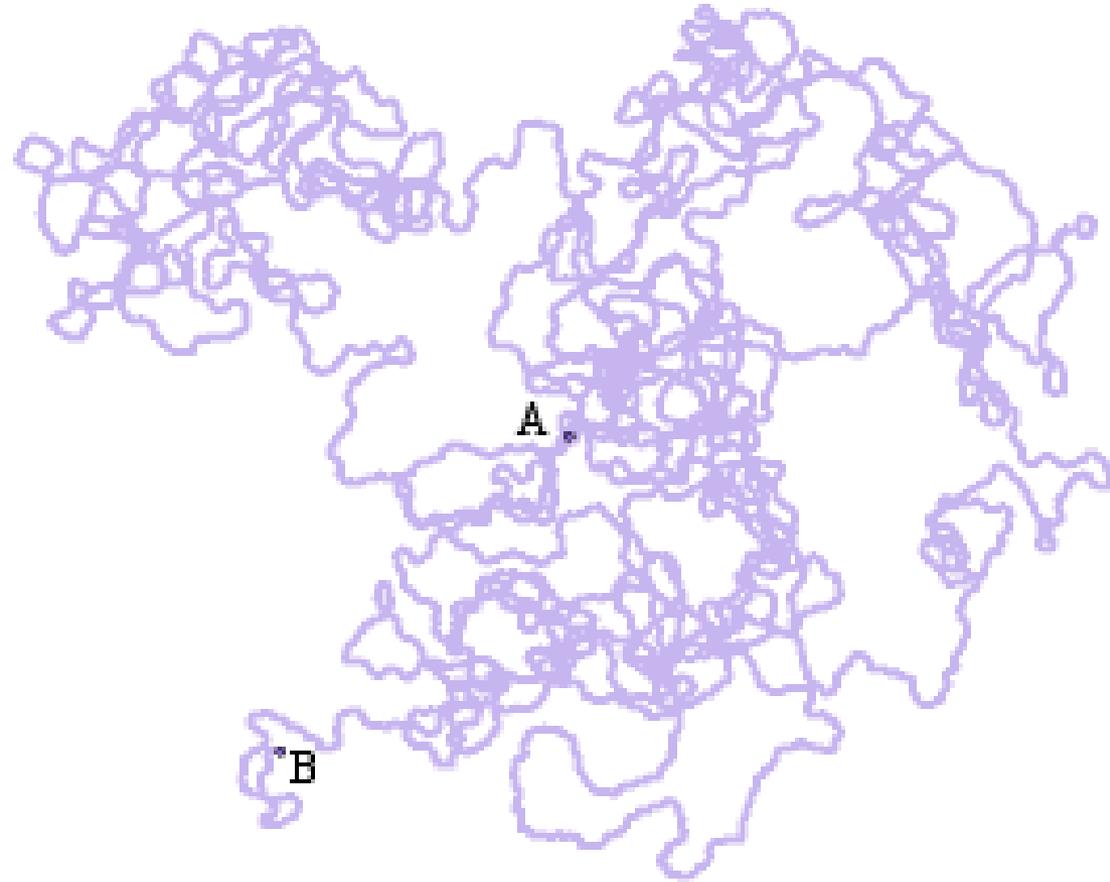
Δx è la distanza tra i due piani immaginari

L'agitazione termica



- L'agitazione termica consiste nel moto casuale delle molecole
- Le molecole sono costantemente sottoposte agli urti con le altre molecole presenti in soluzione

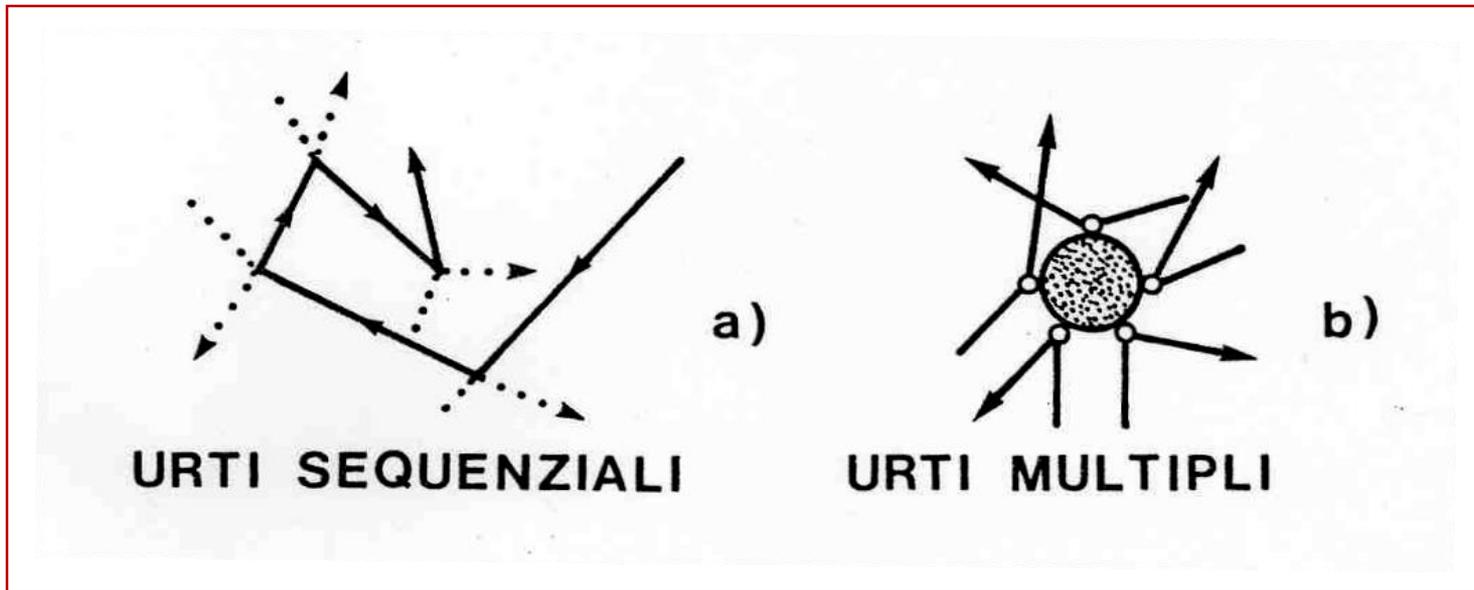
I moti molecolari



- La velocità di diffusione dipende da:
 - Dimensione
 - Forma
 - Carica elettrica
- Per semplicità si assume che le molecole abbiano forma sferica

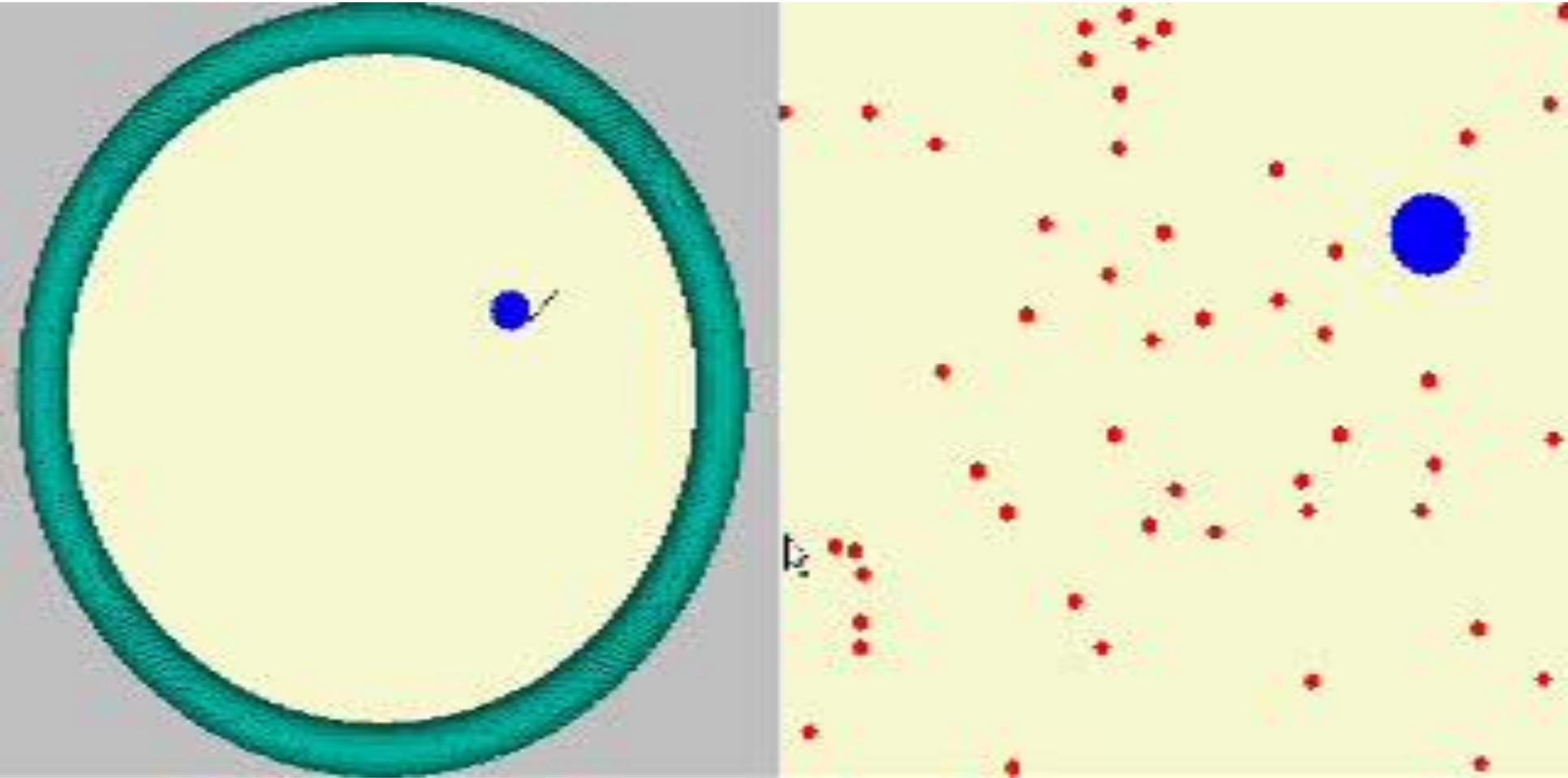
Il moto browniano è la manifestazione visibile dell'agitazione termica delle molecole che dà luogo ad un moto casuale

Le collisioni con il solvente



- a) Se il mezzo è poco denso (gas) e le molecole sono di piccole dimensioni allora si osservano **urti sequenziali**
- b) Se il mezzo è molto denso (liquidi) e le molecole sono di dimensioni elevate allora si osservano **urti multipli**

Le collisioni con il solvente



I coefficienti di diffusione in acqua

Molecola	Peso molecolare (Da)	Coefficiente di diffusione ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
H ₂ O	18	$2.0 \cdot 10^{-9}$
O ₂	32	$1.0 \cdot 10^{-9}$
Glucosio	180	$6.7 \cdot 10^{-10}$
Emoglobina	68,000	$6.9 \cdot 10^{-11}$
Virus della poliomielite	10,000,000	$1.6 \cdot 10^{-11}$

- Indica quanto facilmente una molecola diffonde nel mezzo entro cui è immersa
- Il coefficiente di diffusione dipende dalla temperatura e dalle caratteristiche del soluto e del solvente

I coefficienti di diffusione in aria

Molecola	Peso molecolare (Da)	Coefficiente di diffusione ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
H ₂ O	18	$2.4 \cdot 10^{-5}$
O ₂	32	$1.8 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	44	$1.4 \cdot 10^{-5}$
Etanolo	46	$1.4 \cdot 10^{-5}$

- In aria i coefficienti di diffusione sono circa 10^4 volte più elevati di quelli osservati in acqua

La relazione di Stokes-Einstein

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

- Nel caso di collisioni multiple, se si approssima una molecola ad una sfera, è possibile utilizzare la relazione di Stokes-Einstein per calcolare il coefficiente di diffusione

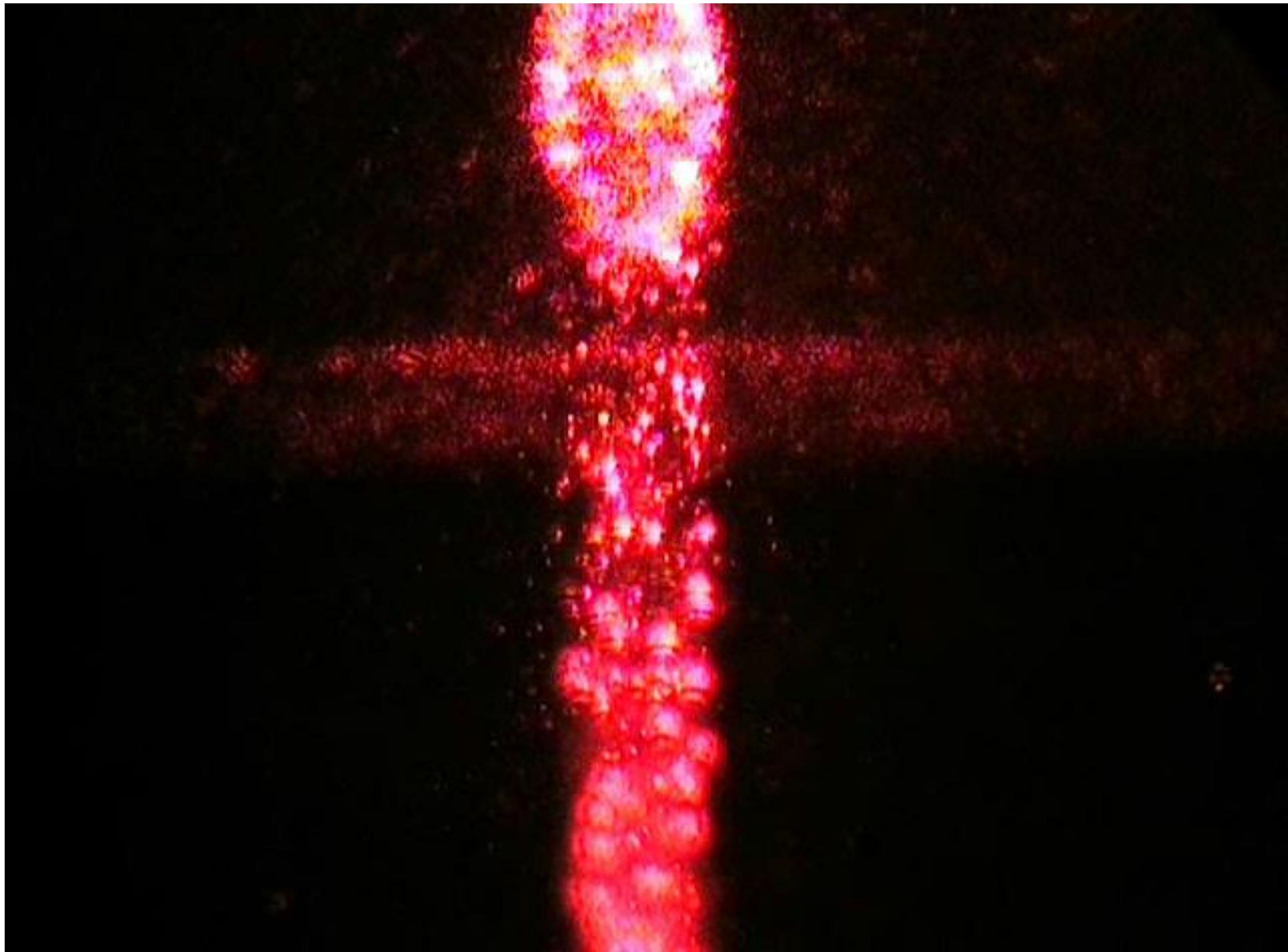
Dove:

k_B è la costante di Boltzmann ($1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

T è la temperatura assoluta

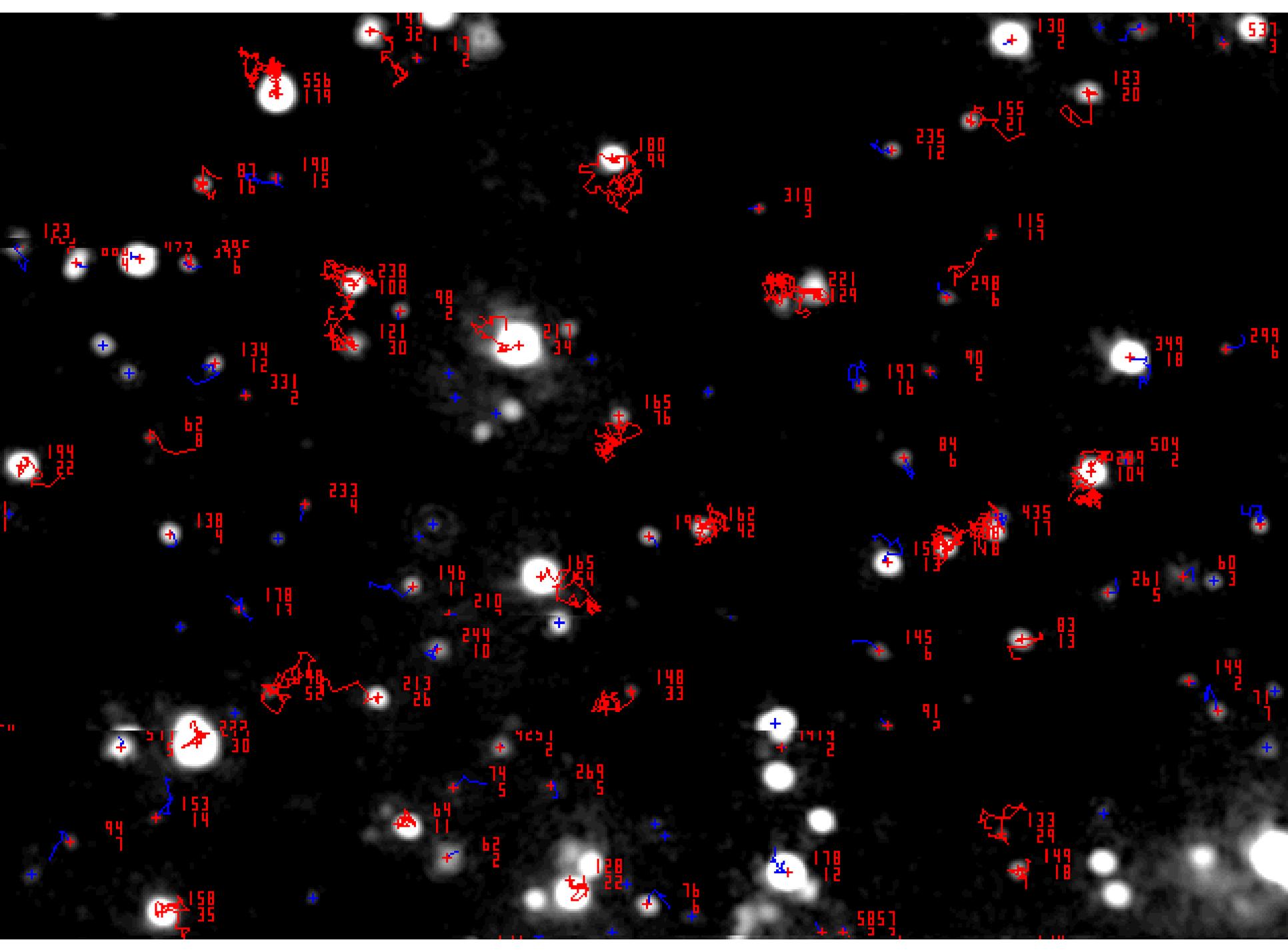
η è la viscosità della soluzione (per l'acqua è $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

r è il raggio della molecola, se supposta sferica.



Virus dell'influenza





Il moto casuale delle molecole nel verso descritto dalla legge di Fick

- È possibile calcolare la distanza percorsa da una molecola conoscendo il suo coefficiente di diffusione:

Lo spostamento quadratico medio

$$\overline{x^2} = 2 \cdot D \cdot t$$

Esercizio n. 2

- Quale è il coefficiente di diffusione del virus della poliomielite a 37°C sapendo che è di forma sferica e che possiede un peso molecolare di 10^7 Da ed un diametro di 30 nm?

Utilizzando la relazione di Stokes-Einstein

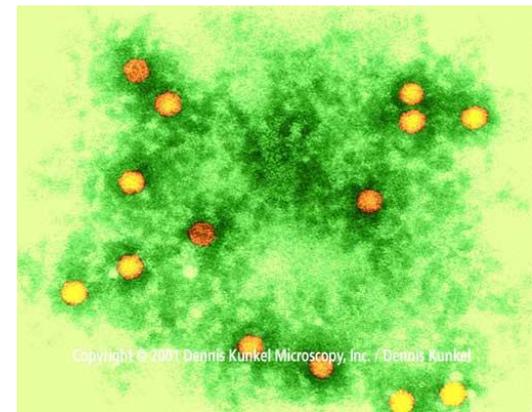
$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310 \text{ K}}{6 \cdot 3.14 \cdot 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 15 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 1.63 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

- Stimare il tempo medio richiesto perché diffonda ad una distanza uguale ad un diametro cellulare ($10 \mu\text{m} = 10^{-5} \text{ m}$)
- Utilizzando la relazione sullo spostamento quadratico medio:

$$\overline{x^2} = 2 \cdot D \cdot t$$

Per cui:

$$t = \frac{\overline{x^2}}{2 \cdot D} = \frac{10^{-10} \text{ m}^2}{2 \cdot 1.63 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} \cong 3 \text{ s}$$



Esercizio n. 3

- Una soluzione contenente insulina è mantenuta a temperatura costante (20°C) senza agitazione per un anno. Calcolare di quanto si sposta una molecola di insulina, sapendo che il suo coefficiente di diffusione $D = 8.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

In un anno ci sono:

$$365 \text{ giorni/anno} \cdot 24 \text{ ore/giorno} \cdot 3600 \text{ secondi/ora} = 3.156 \cdot 10^7 \text{ s}$$

Utilizzando la relazione sullo spostamento quadratico medio:

$$\overline{x^2} = 2 \cdot D \cdot t = 2 \cdot 8.2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1} \cdot 3.156 \cdot 10^7 \text{ s} = 5.18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

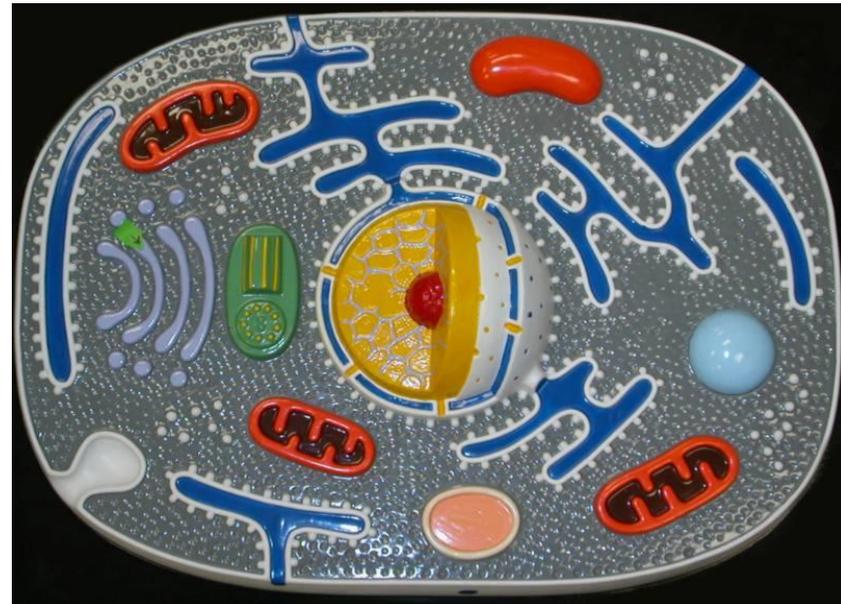
Per cui

$$\overline{x} = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{5.18 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2} = 7.19 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 7.2 \text{ cm}$$

La diffusione e le dimensioni cellulari

- Le dimensioni delle cellule non possono essere molto elevate perché i metaboliti diffonderebbero troppo lentamente
- Gli organismi pluricellulari sono stati costretti ad evolvere e sviluppare un sistema respiratorio ed uno circolatorio per far pervenire le sostanze nutrienti alle cellule ed eliminare le composti di rifiuto.

Esiste una tendenza evolutiva a ridurre le dimensioni cellulari ed a suddividere il lavoro metabolico tra differenti compartimenti cellulari



La composizione della cellula

Sostanza	Abbondanza (%)	Numero di molecole	Tipi differenti
H ₂ O	70	$4.0 \cdot 10^{10}$	1
Ioni inorganici	1	$2.5 \cdot 10^8$	20
carboidrati	3	$2.0 \cdot 10^8$	200
proteine	15	$1.0 \cdot 10^6$	2000-3000