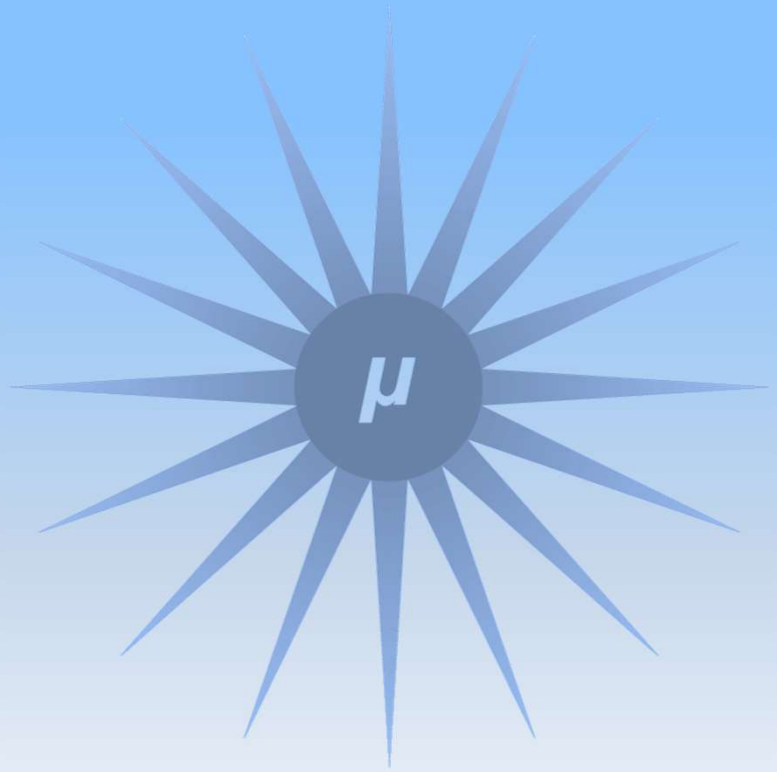
13. Stoffausbreitung



Stoffausbreitung

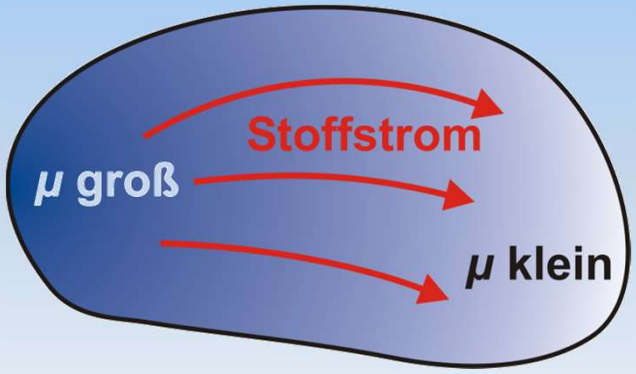
Neigung der Stoffe, sich im Raum auszubreiten, bei stark riechenden oder farbigen Stoffen leicht verfolgbar z. B. Duft eines Parfüms oder auch eines Harzer Käses

Wanderung eines Stoffes B als Reaktion beschreibbar:

B|Startort → B|Zielort

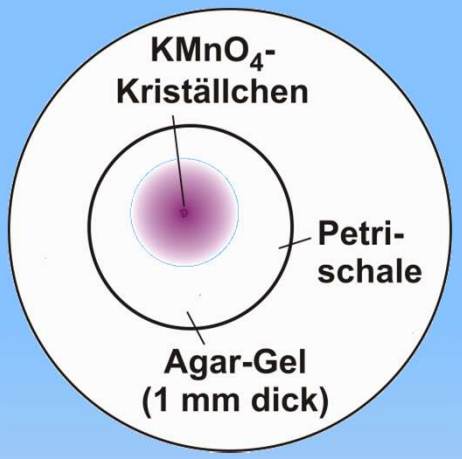
⇒ Stofftransport stets in Richtung eines Potenzialgefälles, zumeist bedingt durch die Konzentrationsabhängigkeit von *μ*:

Stoff wandert aus Gebieten höherer Konzentration (*μ* groß) in Gebiete mit geringerer Konzentration (*μ* klein)



⇒ Phänomen der *Diffusion*

Ausbreitung von Kaliumpermanganat



Versuchsdurchführung:

$KMnO_4$-Kriställchen werden auf Agar-Gel in einer Petrischale verteilt.

Beobachtung:

Um jedes $KMnO_4$-Kriställchen bildet sich sofort ein violetter Hof aus, dessen weitere Ausbreitung sich gut beobachten lässt.

Erklärung:

Die Wanderung des Kaliumpermanganats von einem Ort an einen anderen,

$$KMnO_4|\text{Agar-Agar am Ort A} \rightarrow KMnO_4|\text{Agar-Agar am Ort B},$$

wird durch das durch den Konzentrationsunterschied hervorgerufene Potenzialgefälle bestimmt.

Mittelbare Massenwirkung

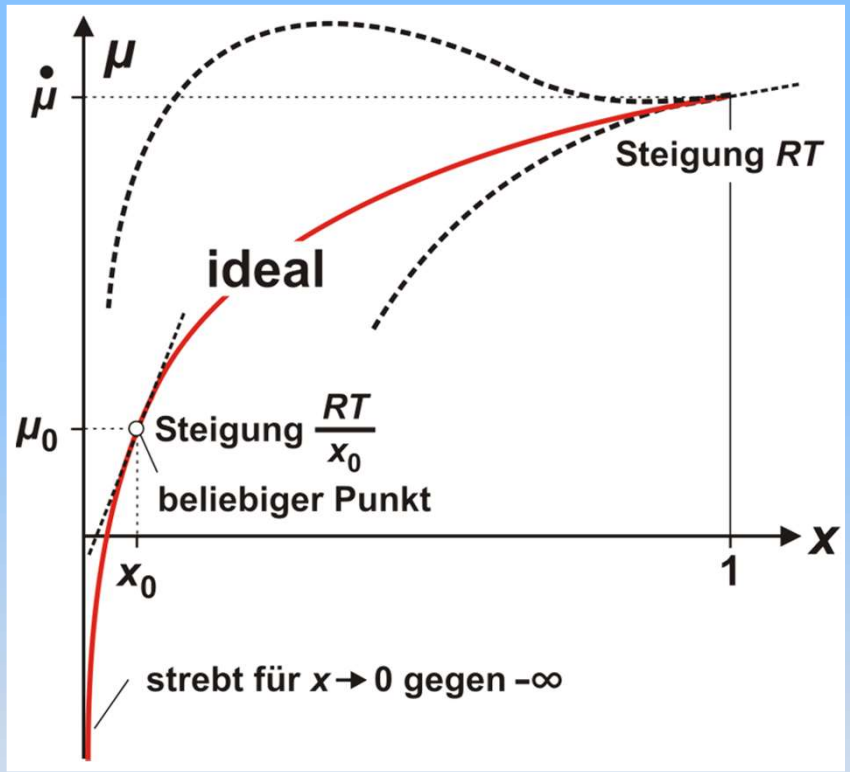
Formulierung der Massenwirkungsgleichung mit Hilfe des Stoffmengenanteils *x* (*Mass.wirk.glg 3*):

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(x/x_0) \qquad x, x_0 << 1$$

Sonderfall: $x_0 = 1 \Rightarrow$

$$\mu = \dot{\mu} + RT \ln x \qquad \text{für } x \to 1$$

mit $\dot{\mu}$ als *Grundwert*, der hier dem chemischen Potenzial des *reinen* Stoffes entspricht



durchgezogene Linie: idealtypischer logarithmischer Zusammenhang

Kurvenverlauf in der Nähe des Punktes $x = 1$: alle $\mu(x)$-Kurven weisen die gleiche Steigung RT auf

Mittelbare Massenwirkung

chemisches Potenzial eines Stoffes A (Lösemittel) nach Zumischen einer kleinen Menge des Fremdstoffs B (oder der Fremdstoffe F):

$$\mu_A = \dot{\mu}_A + RT \ln x_A = \dot{\mu}_A + RT \ln(1 - x_B) \qquad \text{für } x_A \to 1$$

dünne Lösung: $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$\boxed{\mu_A = \dot{\mu}_A - RT \cdot x_B}$$

„kolligative Potenzialsenkung“

⇒ allgemeine, von der Art der Stoffe unabhängige Gesetzmäßigkeit

resultierende experimentell beobachtbare Effekte wie

- Ausbildung eines osmotischen Druckes
- Abnahme des Gefrierpunktes der Lösung

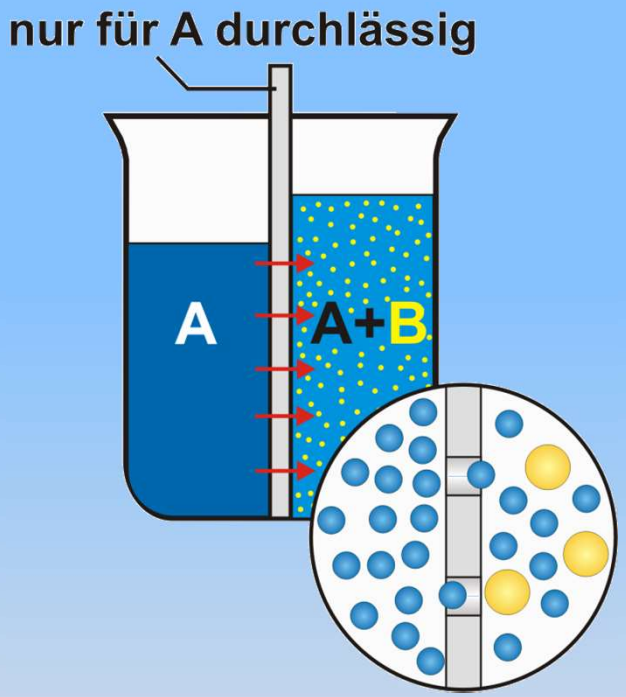
hängen nur vom Stoffmengenanteil x_B und damit der Anzahl der gelösten Teilchen ab (in Elektrolytlösungen Kat- und Anionen zu zählen) und nicht von deren chemischer Natur (*kolligative Eigenschaften*)

Osmose

zwei verschieden konzentrierte Lösungen sind durch eine nur für das Lösemittel A durchlässige sog. *semipermeable* Wand voneinander getrennt

Wanderung von A entlang des Potenzial-gefälles

A(rein) → A(verdünnt durch B)



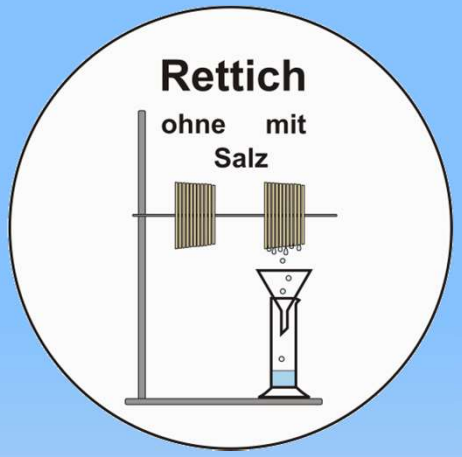
auch lebende Zellen umhüllende Membranen sind semipermeabel

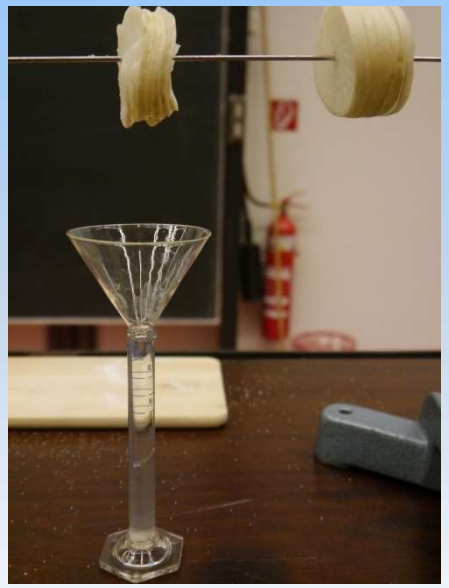
⇒ Saftziehen gezuckerter Früchte, Aufplatzen von Kirschen im Regen

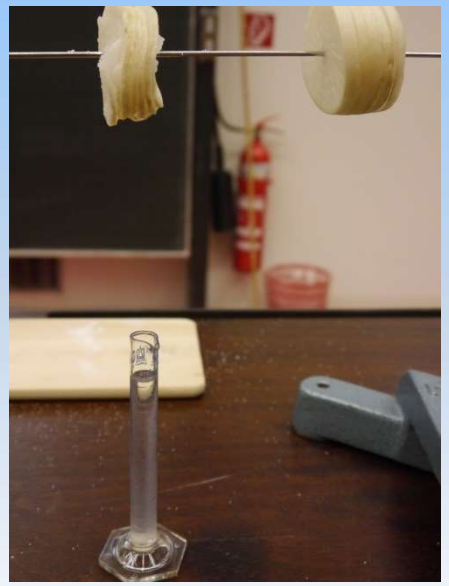
Saftziehen gesalzener Rettichscheiben

Versuchsdurchführung:

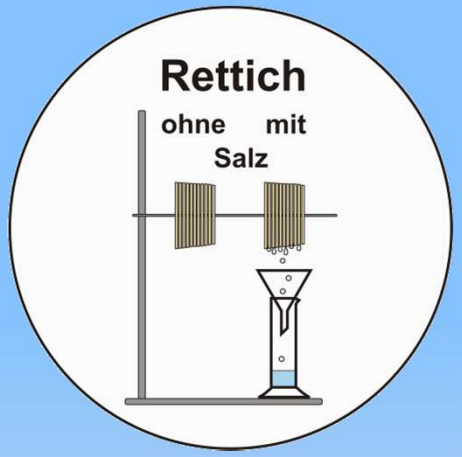
Ungesalzene und gesalzene Rettich-scheiben werden auf einen Draht aufgespießt.







Saftziehen gesalzener Rettichscheiben



Versuchsdurchführung:

Ungesalzene und gesalzene Rettichscheiben werden auf einen Draht aufgespießt.

Beobachtung:

Aus dem Stapel mit den gesalzenen Scheiben tritt sofort Saft aus.

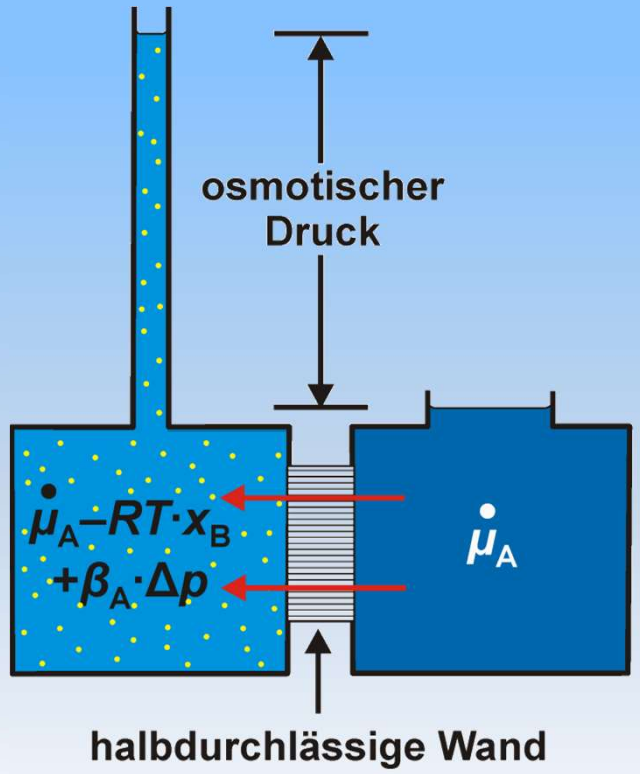
Erklärung:

Wasser wandert durch die Membran der Rettichzellen in die konzentriertere und damit wasserärmere Salzlösung.

Osmotische Zelle

Potenzialabfall des Lösemittels A:

$$\mu_A = \dot{\mu}_A - RT \cdot x_B \qquad \text{für } x_B << 1$$



Unterdrückung des Lösemittelzustroms durch Druckerhöhung auf die Lösung

⇒ ***osmotisches Gleichgewicht***

$$\cancel{\dot{\mu}_A} - RT \cdot x_B + \beta_A \cdot \Delta p = \cancel{\dot{\mu}_A}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta p = p_{osm} = \frac{RT}{\beta_A} x_B$$ **osmotischer Druck**

$x_B = n_B/(n_A + n_B) \approx n_B/n_A$ (da $n_B << n_A$ in verd. Lösung) sowie $\beta = V_{m,A} = V_A$ und $V \approx n_A \cdot V_A$

$$p_{osm} = \frac{RT}{V_A} \cdot \frac{n_B}{n_A}$$

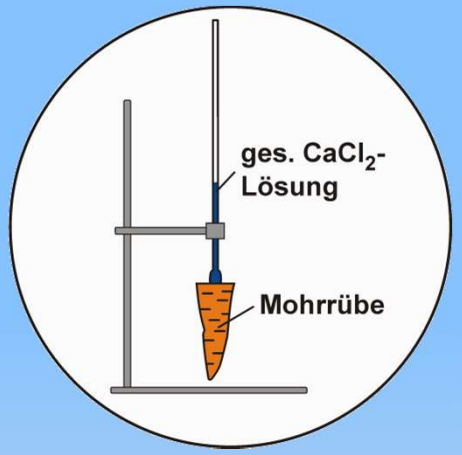
$$p_{osm} = n_B \frac{RT}{V}$$

VAN´T HOFF

Osmotische Zelle

Versuchsdurchführung:

In die ausgehöhlte Mohrrübe wird eine angefärbte konzentrierte $CaCl_2$-Lösung gefüllt und ein Steigrohr aufgesetzt.



Beobachtung:

Nach kurzer Zeit beginnt die Lösung im Steigrohr stetig zu steigen.

Erklärung:

Aufgrund des Potenzialgefälles dringt das Lösemittel in die konzentriertere und damit lösungsmittelärmere Lösung im Hohlraum ein, was zum Ansteigen der Flüssigkeitssäule im Steigrohr führt. Als semipermeable Wand fungieren dabei die Zellmembranen der Mohrrübe.

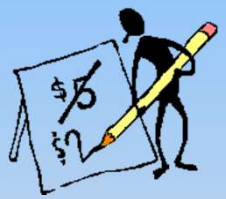
Osmose

$$p_{osm} = n_F \frac{RT}{V} = c_F RT$$

VAN´T HOFFsche Gleichung

c_F: *osmotische Konzentration*

Gleichung weist große Ähnlichkeit mit *allgemeinem Gasgesetz* auf



Rechenbeispiel:

Lösung eines beliebigen Nichtelektrolyten mit Konzentration von 0,1 kmol m^{-3} bei Zimmertemperatur (T = 298 K) ⇒ osmotischer Druck von 250 kPa (= 2,5 bar)

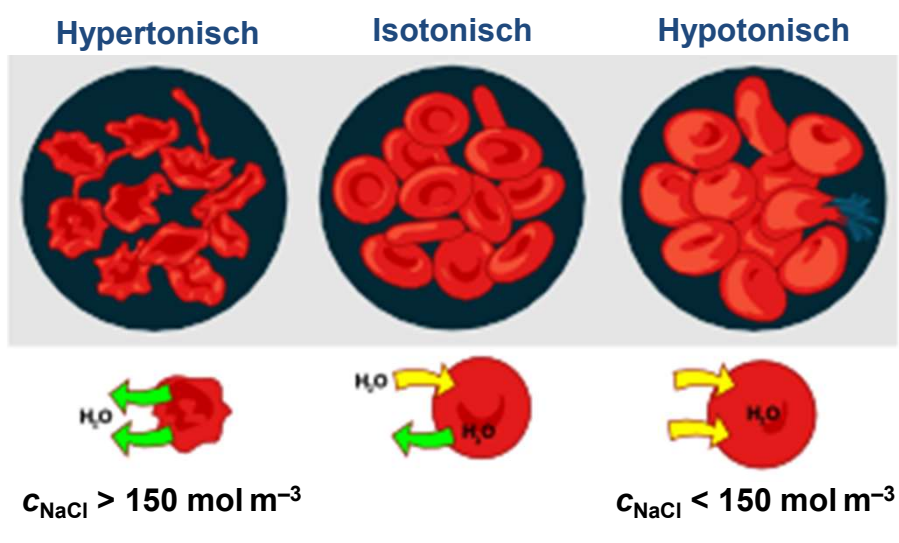
⇒ Flüssigkeitssäule könnte um rund 25 m hoch gedrückt werden

osmotische Erscheinungen spielen bei biologischen Prozessen eine ganz wesentliche Rolle; sie sind für den *Wasserhaushalt in lebenden Organismen* von großer Bedeutung und beeinflussen so auch die Form biologischer Zellen

Rote Blutkörperchen

in menschlichen roten Blutkörperchen z. B. beträgt die osmotische Konzentration c_F der Zellflüssigkeit ca. 300 mol m^{-3}

$\Rightarrow p_{osm} \approx 300\ \text{mol m}^{-3} \cdot 8{,}3\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \cdot 310\ \text{K} = 770\ \text{kPa}$ bei Körpertemp.



Blutkörperchen in Wasser:
Zellen schwellen an und platzen schließlich

in Blutkörperchen und umgebender Lösung (z. B. Blutplasma) gleicher osmotischer Druck:
Zellen behalten ihre Gestalt bei

Lösung, in welcher der Wassergehalt der Zelle konstant bleibt [$\mu(H_2O)$ innen und außen gleich], als *isotonisch* bezeichnet

zellschädigende Wirkung konz. Salzlösungen genutzt, um Lebensmittel durch Einsalzen (Pökeln) haltbar zu machen

Turgor

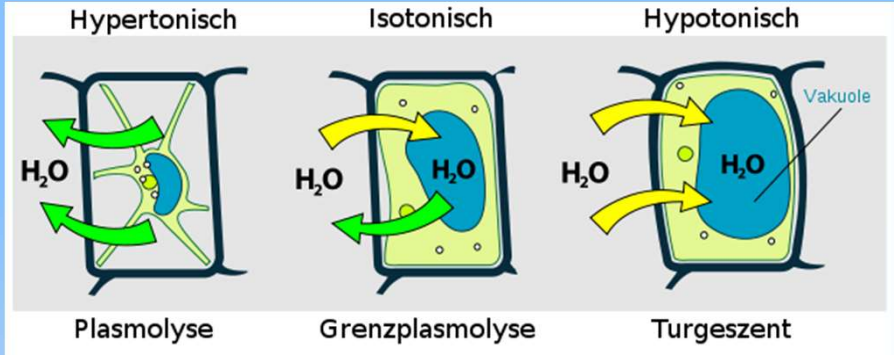
Pflanzenzellen meist von elastisch dehnbarer Zellwand umgeben

hypotonisches Milieu*: Wasseraufnahme, bis *Potenzial des Wassers

$$\mu_{H_2O}(p, c_F) = \dot{\mu}_{H_2O} - RTV_m c_B + V_m p$$

bzw. *Wasserpotenzial* Ψ

$$\Psi = \mu_{H_2O} - \dot{\mu}_{H_2O} = -RTV_m c_F + V_m p$$



innen und außen gleich ist

Einfluss der höheren Konzentration der osmotisch wirksamen Substanzen im Zellsaft durch auf elastische Wand ausgeübten Druck, den *Turgor*, ausgeglichen $\Rightarrow$ Zellwand gespannt

größtmöglicher Wert des Turgors: *volle Turgeszenz*

Turgor spielt entscheidende Rolle zum Erhalt der Stabilität und Steifheit pflanzlicher Gewebe

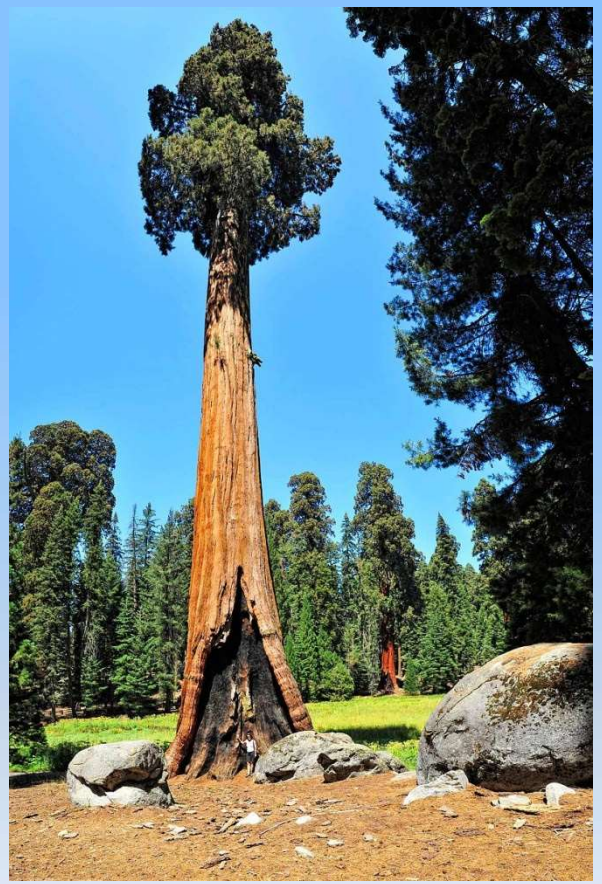
***hypertonisches Milieu*: Turgor nimmt ab, Protoplast schrumpft und löst sich von der Zellwand (*Plasmolyse*)**

Exkurs: Wassertransport im Baumstamm

zwischen zehn und mehreren hundert Litern Flüssigkeit transportiert z. B. ein Baum am Tag von den Wurzeln hinauf zu den Blättern in einer Höhe von bis zu 120 m, wo das Wasser für die Photosynthese und zum Erhalt der Blattstruktur benötigt wird

Wassertransport dabei von *drei* Faktoren bestimmt, die sich gegenseitig ergänzen und im Verlaufe des Jahres und auch in verschiedenen Klimata unterschiedliche Bedeutung haben

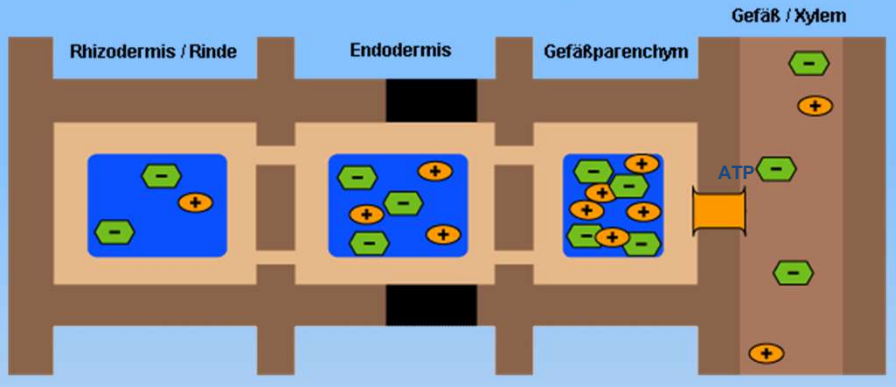
- ***Transpirationssog***
- ***Wurzeldruck***
- ***Kapillareffekt***

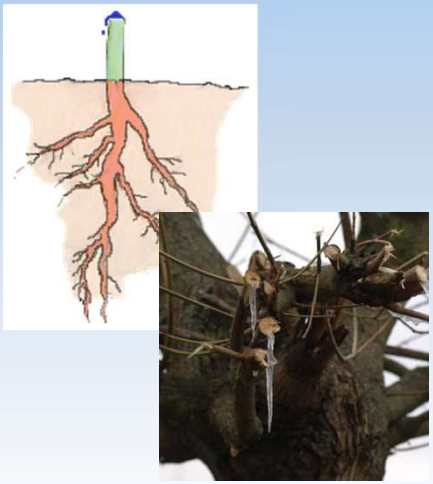


Wurzeldruck

Anschubmotor des Wassertransports, insbesondere in Zeiten, in denen die Pflanze noch keine Blätter hat oder aber im Regenwald

Druck, der sich durch Osmose im Wurzelgewebe von Pflanzen aufbaut: Transferzellen des Xylemparenchyms geben durch aktiven Transport anorganische Ionen in Leitelemente des *Xylems* ab





⇒ Wasserpotenzial im Xylem wird negativer als das in umliegenden Zellen ⇒ Einströmen von Wasser

Wurzeldruck meist nur wenige hundert kPa stark, würde allein betrachtet Wasser nur bis zu einer Höhe von 10 m transportieren

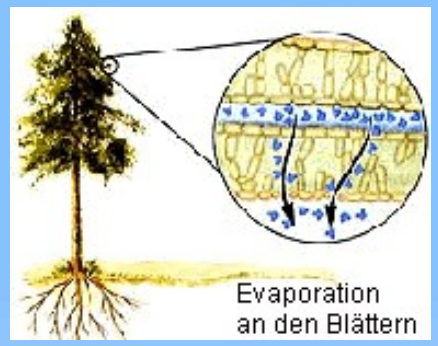
verwandtes Phänomen: Austritt von "Blutungssaft“

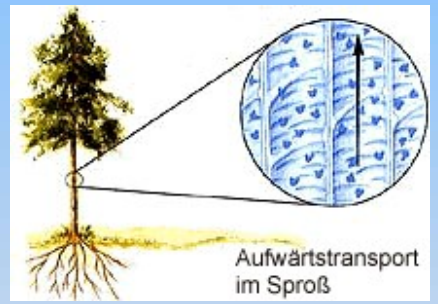
Transpirationssog

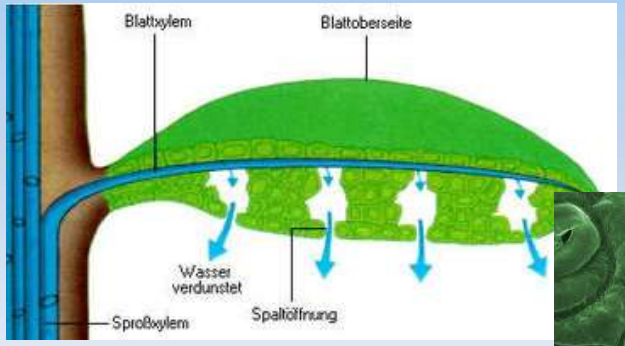
Wasser verdunstet an Blattoberfläche aufgrund des Wasserpotenzialgefälles vom Blatt zur Luft hin

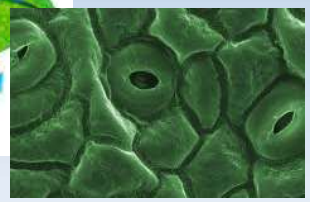
Wassersäule, die sich in Leitbündeln, dem Xylem, befindet, wie in Strohhalm angesaugt

d.h. Transpiration erzeugt Sog (= negativen Druck), dessen Zugkraft durch *Kohäsion* der Wassermoleküle in Gefäßen des Xylems bis in die Wurzel wirkt





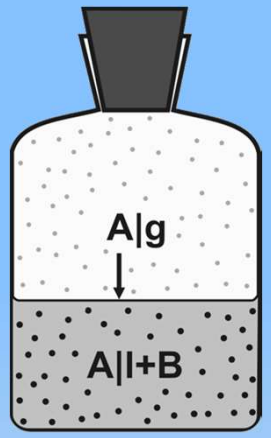




Spaltöffnungen, *Stomata*, die von der Pflanze nach Bedarf geöffnet und geschlossen werden können, regulieren die Verdunstung

Transpirationssog (bis zu einigen MPa) wesentlicher Motor des Wassertransports

Dampfdruckerniedrigung



reine Flüssigkeit A steht mit ihrem Dampf beim Druck p_{lg} im Gleichgewicht (Ausgangssituation $\dot{\mu}_{A|l} = \dot{\mu}_{A|g}$);
Dampfdruck von A sinkt, wenn man darin einen schwerflüchtigen Fremdstoff B auflöst

qualitative Erklärung: Zugabe von B verdünnt Flüssigkeit A|l und erniedrigt damit ihr chemisches Potenzial $\mu_{A|l}$, während Dampf A|g wegen Schwerflüchtigkeit von B zunächst unverdünnt und damit $\mu_{A|g}$ unverändert bleibt
da aber jetzt $\mu_{A|l}$ unterhalb von $\mu_{A|g}$ liegt, muss Dampf an der Lösungsoberfläche kondensieren, wodurch der Druck sinkt

quantitative Behandlung: Vorgang läuft so lange, bis wieder Potenzialgleichheit erreicht ist, $\mu_{A|g} = \mu_{A|l}$; dazu genügt schon kleine Druckminderung um Δp

Dampfdruckerniedrigung

Gleichgewichtsbedingung (mit Berücksichtigung der durch B verursachten „kolligative Potenzialsenkung“ $-RTx_B$):

$$\mu_{A|g} = \cancel{\dot{\mu}_{A|g}} + \beta_{A|g} \cdot \Delta p = \cancel{\dot{\mu}_{A|l}} - RT \cdot x_B = \mu_{A|l}$$

da überdies $\beta_{A|g} = V_{A|g} = RT/p$ gilt, vereinfacht sich die Bedingung zu:

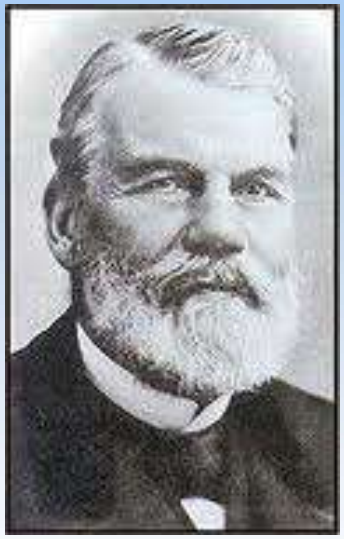
$$\cancel{RT}\,\frac{\Delta p}{p} = \cancel{-RT} \cdot x_B$$

p entspricht Dampfdruck $p^{\bullet}_{|g}$ des *reinen* Lösemittels

„Dampfdruckerniedrigung“ $\Delta p_{|g}$:

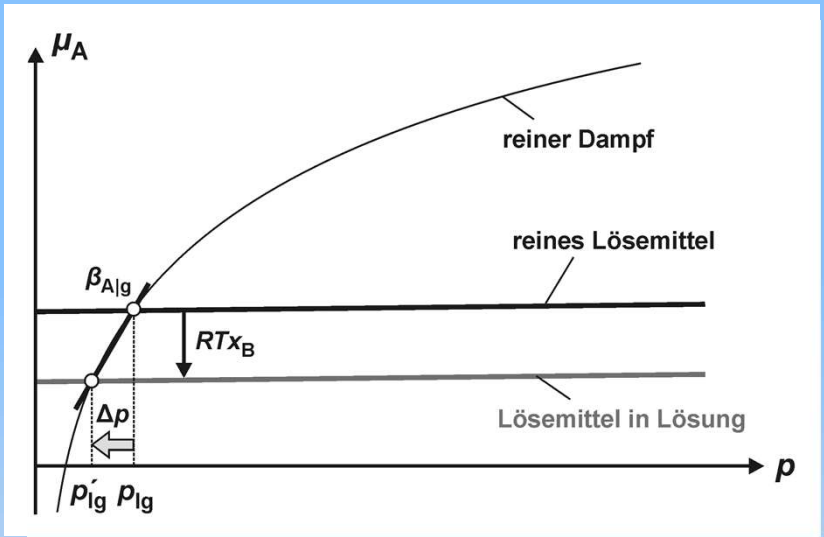
$$\boxed{\Delta p_{|g} = -x_B \cdot p^{\bullet}_{|g}}$$

RAOULTsches Gesetz



bereits 1890 empirisch von F. M. RAOULT gefunden

Dampfdruckerniedrigung



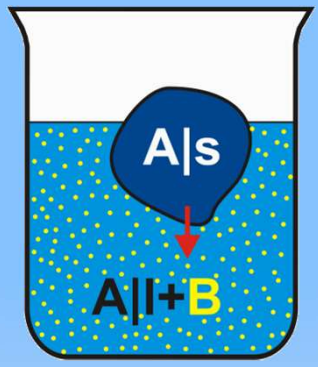
Dampfdruck p_{lg} (Schnittpunkt der Potenzialkurven für reines Lösemittel und reinen Dampf): Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und zugehörigem Dampf

gelöster schwerflüchtiger Stoff setzt chemisches Potenzial des Lösemittels um $-RTx_B$ herab („kolligative Potentialsenkung“) (Abstand der beiden nahezu waagerechten Geraden entsprechend), lässt jedoch das Potenzial des Dampfes unverändert

$\Rightarrow$ Verschiebung des Schnittpunktes p_{lg}' der Kurven nach links, d.h. Dampfdruck wird um Betrag Δp erniedrigt ($\Delta p < 0$!)

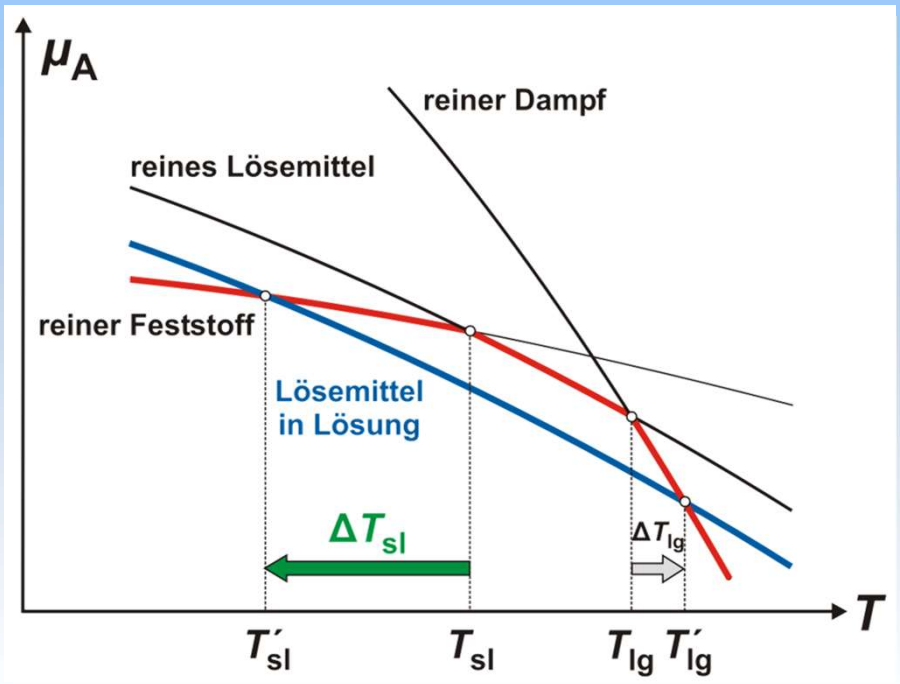
Gefrierpunktserniedrigung

gefrorene Flüssigkeit A schmilzt leichter, wenn man einen in der Flüssigkeit, nicht aber im Feststoff löslichen Stoff B zugibt



Ausgangslage: normaler Gefrierpunkt von A: $\dot{\mu}_{A|l} = \dot{\mu}_{A|s}$

Auflösung eines Fremdstoffes in der flüssigen Phase verringert deren chemisches Potenzial:



neues Gleichgewicht: $\mu_{A|l} = \mu_{A|s}$

$$\dot{\mu}_{A|l} - RT^{\bullet}_{sl} \cdot x_B + \alpha_{A|l} \cdot \Delta T = \dot{\mu}_{A|s} + \alpha_{A|s} \cdot \Delta T$$

Gefrierpunktssenkung:

$$\Delta T_{sl} = \frac{RT^{\bullet}_{sl} \cdot x_B}{\alpha_{A|s} - \alpha_{A|l}} \qquad \Delta T_{sl} < 0!$$

$\alpha = -S_m$:

$$\Delta T_{sl} = -\frac{RT^{\bullet}_{sl} \cdot x_B}{\Delta_{sl} S_{Gl,A}}$$

Gefrierpunktserniedrigung

Versuchsdurchführung:

In das Becherglas wird feinzerstoßenes Eis gegeben und dann Alkohol eingefüllt.

Beobachtung:

Nach der Alkoholzugabe sinkt die Temperatur deutlich unter den Eispunkt.

Erklärung:

Die Auflösung eines Fremdstoffes (hier Ethanol) in einer flüssigen Phase (Wasser) erniedrigt deren chemisches Potenzial, sodass es unter das der festen Phase (Eis) sinkt, die daher zu schmelzen beginnt. Dadurch kühlt sich das ganze Gemenge ab und die chemischen Potenziale steigen wegen ihrer negativen Temperaturkoeffizienten an, jedoch unterschiedlich stark, sodass das Potenzialgefälle bei einer gewissen Temperaturerniedrigung wieder verschwindet und der Schmelzvorgang aufhört.

Bestimmung der molaren Masse

durch Auflösung eines Fremdstoffs B bedingte Effekte hängen nur vom Stoffmengenanteil x_B und damit der Anzahl der gelösten Teilchen ab, aber nicht von deren chemischen Natur

Bestimmung der molaren Masse der Substanz B:

$$x_B \approx n_B/n_A = \frac{m_B}{M_B} \Big/ \frac{m_A}{M_A}$$

Empfindlichkeit: Rohrzuckerlösung(0,01 mol kg^{-1}):
Gefrierpunktserniedrigung: 0,02 K,
osmotischer Druck: 25 kPa (0,25 bar)!

Osmometrie zur Untersuchung von makromolekularen Stoffen wie synthetischen Polymeren, Proteinen und Enzymen eingesetzt