

Chemisches Potenzial im Fokus - Stoffausbreitung und ihre Folgen

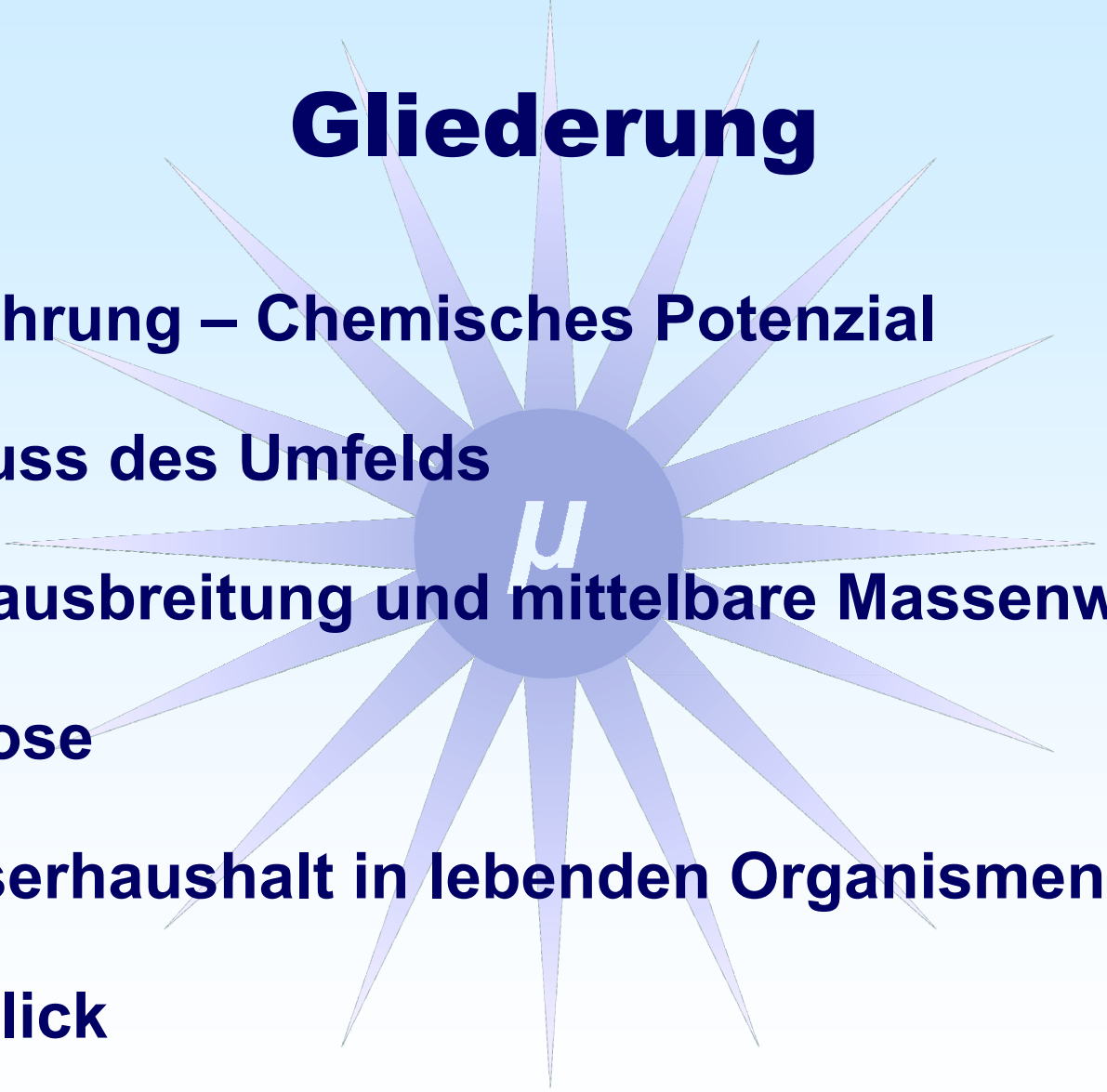


Regina Rüffler, Georg Job

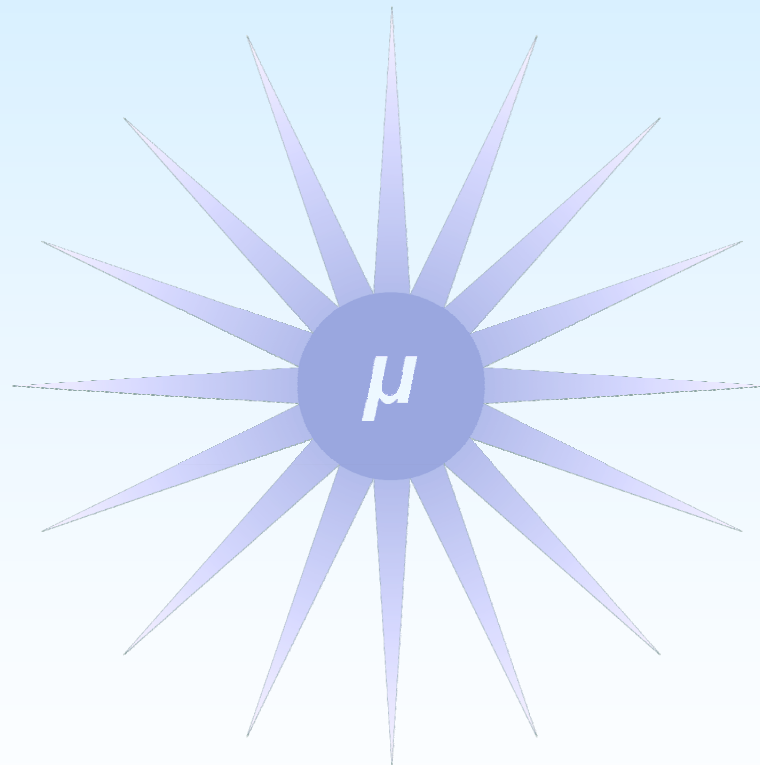


**c/o. Institut für Physikalische Chemie,
Universität Hamburg**

Gliederung

- 
1. Einführung – Chemisches Potenzial
 2. Einfluss des Umfelds
 3. Stoffausbreitung und mittelbare Massenwirkung
 4. Osmose
 5. Wasserhaushalt in lebenden Organismen
 6. Ausblick

1. Einführung – Chemisches Potenzial



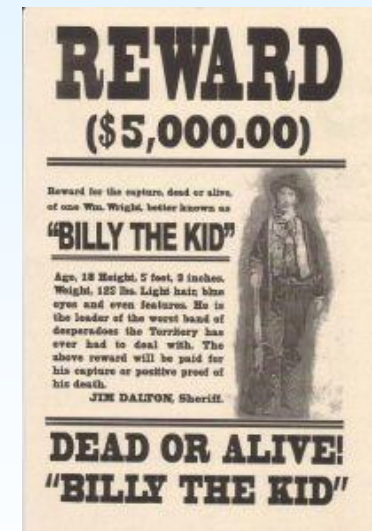
Grundlage



chemisches Potenzial μ im Unterricht
direkt, d.h. ohne Umweg über andere
thermodynamische Größen,
als **Umbildungstrieb** eingeführt

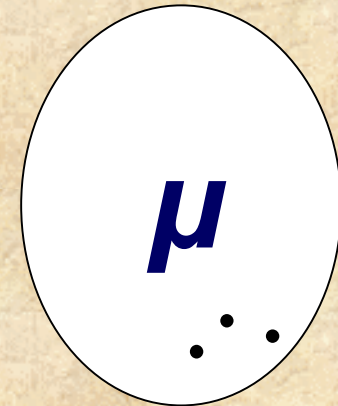
Umbildungstrieb wie gesuchte Person
durch wichtigste und leicht erkennbare
Merkmale charakterisiert

phänomenologische Charakterisierung er-
gänzt durch Angabe eines direkten
Messverfahrens



Wanted

- ◆ Die Neigung eines Stoffes
 - sich mit anderen Substanzen *umzusetzen*,
 - sich in eine andere Zustandsart *umzuwandeln*,
 - sich im Raum *umzuverteilen*,
 lässt sich durch ein und dieselbe Größe – sein chemisches Potenzial μ – ausdrücken.
- ◆ Die Stärke dieser Neigung, d. h., der Zahlenwert von μ
 - wird durch die *Art* des Stoffes bestimmt
 - und durch das *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, ...),
 - aber nicht durch die Art der Reaktionspartner oder Produkte.
- ◆ Eine *Umsetzung*, *Umwandlung*, *Umverteilung* kann freiwillig nur eintreten, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, d. h., es existiert ein



Potenzialgefälle: $\sum_{\text{Ausz.}} \mu_i > \sum_{\text{End}} \mu_j$.

Einsatz

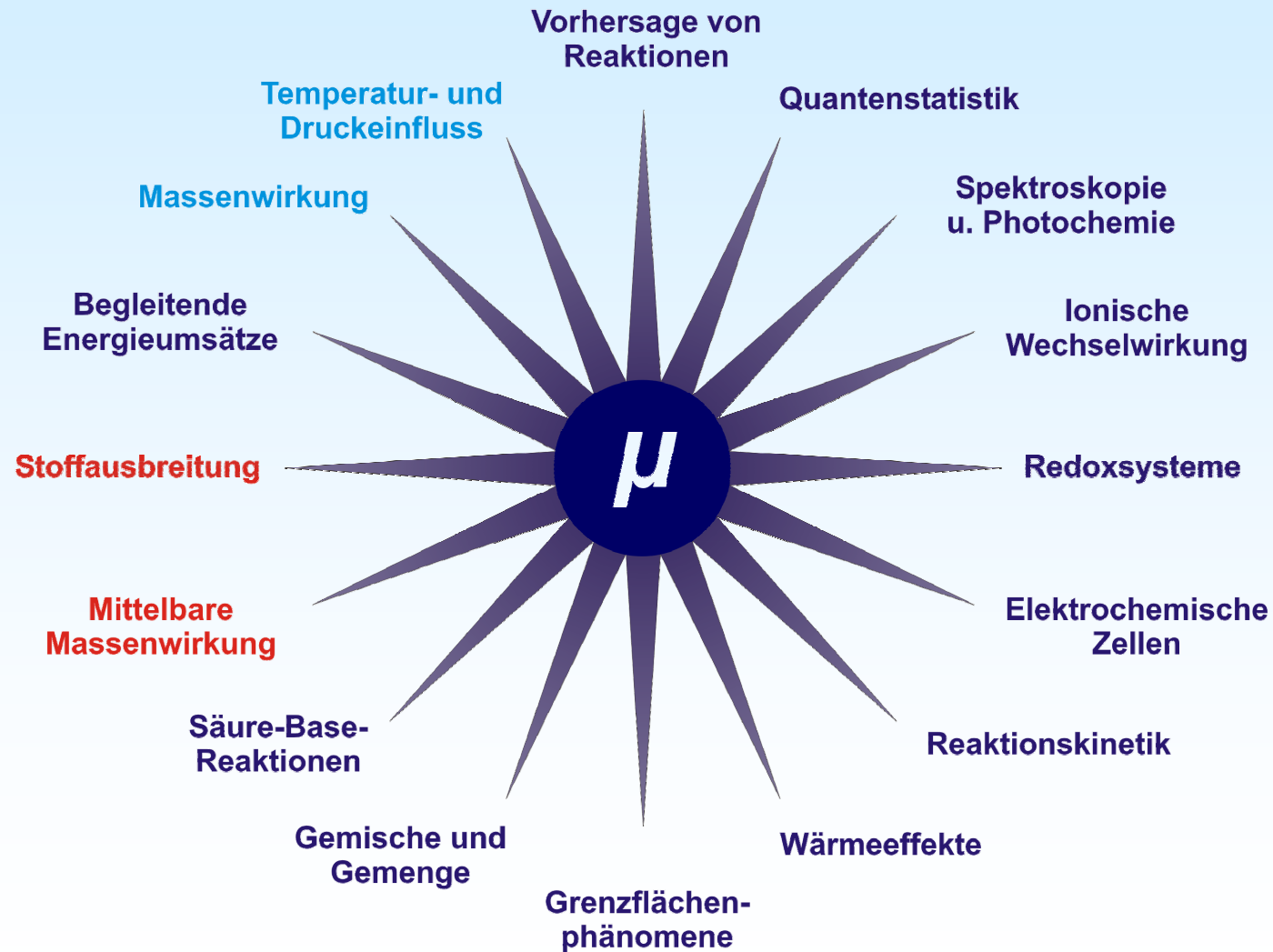
Größe unmittelbar einsetzbar, um vielfältiges Geschehen in der Welt der Stoffe qualitativ und quantitativ zu beschreiben

Begriff durch einfachen Zugang selbst für Anfängerunterricht interessant

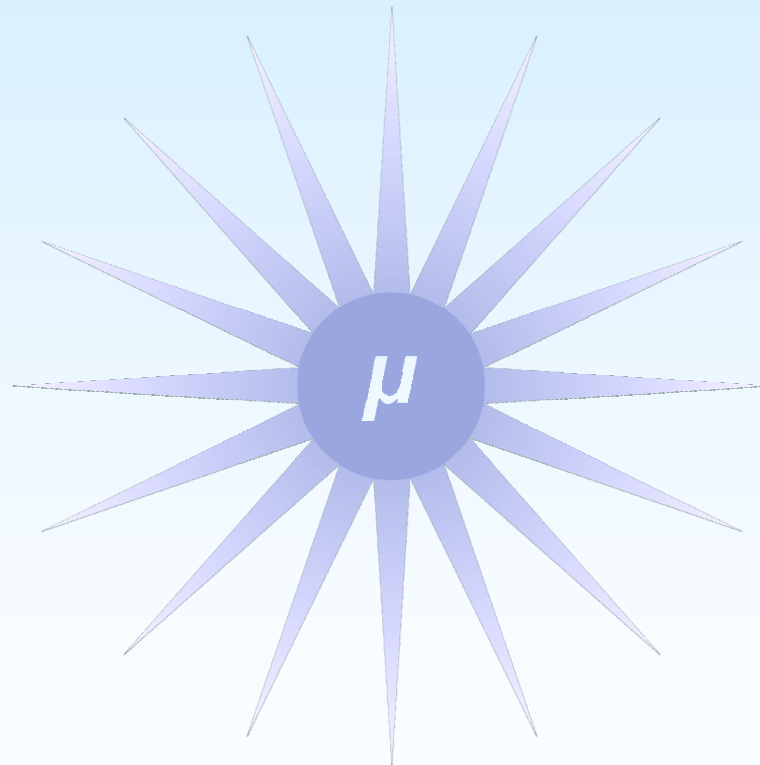
mehr als 100 ausgewählte Schauversuche als Brücke zwischen Lehrbuchwissen und alltäglicher Erfahrung



Chemisches Potenzial μ **als zentrale Drehscheibe in der Stoffdynamik**



2. Einfluss des Umfelds



Temperatur- und Druckabhängigkeit

numerischer Wert des chemischen Potentials μ , wie erwähnt,

- nicht nur von der *Art* des Stoffes abhängig, sondern auch
- von seinem *Umfeld* (Temperatur, Druck, Konzentration, ...)



detaillierte Betrachtung muss T - und p -Abhängigkeit berücksichtigen, oft schon *lineare* Ansätze ausreichend:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot (T - T_0)$$

$$\mu = \mu_0 + \beta \cdot (p - p_0)$$

μ_0 : Anfangswert des chemischen Potentials

für *Temperaturkoeffizienten* α und *Druckkoeffizienten* β des chemischen Potentials eines Stoffes B geltende Regeln:

$$\alpha(B|g) \ll \alpha(B|l) < \alpha(B|s) < 0 \quad \text{immer negativ!}$$

immer positiv!

$$0 < \beta(B|s) < \beta(B|l) \ll \beta(B|g)$$

Einfluss des Druckes

Wegen

$$0 < \beta(B|s) < \beta(B|l) \ll \beta(B|g)$$

lässt eine Druckerhöhung das chemische Potenzial wachsen. Je höher der Druck ist, desto stabiler wird in der Regel der feste Zustand gegenüber den anderen.

Umgekehrt führt eine Druckerniedrigung zur Bevorzugung des gasigen Zustandes.

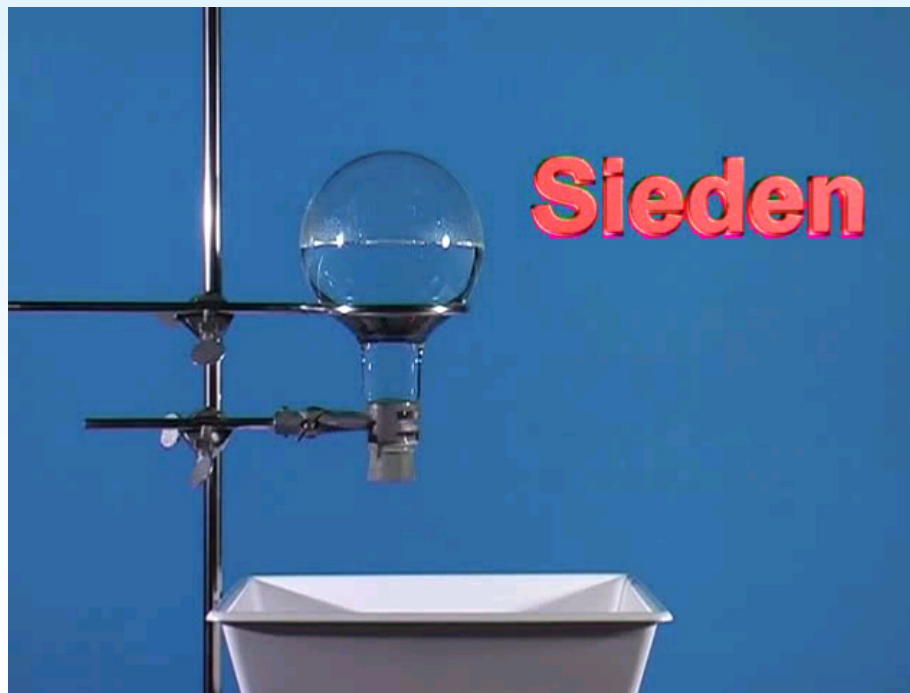
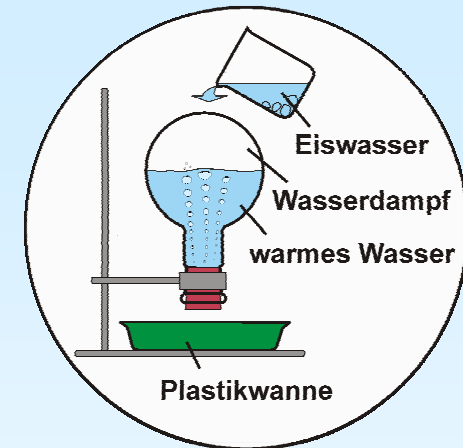
1



Sieden durch Kühlen

Versuchsdurchführung:

Der mit warmem Wasser gefüllte Rundkolben wird mit Eiswasser übergossen.



1



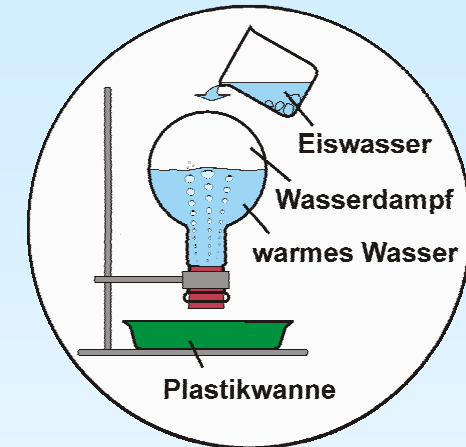
Sieden durch Kühlen

Versuchsdurchführung:

Der mit warmem Wasser gefüllte Rundkolben wird mit Eiswasser übergossen.

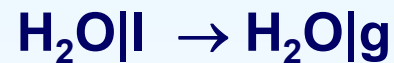
Beobachtung:

Das Wasser beginnt zu sieden.



Erklärung:

Der Siedeprozess wird beschrieben durch



$$\mu^\ominus/\text{kG} \quad -237 < -229$$

$$\beta/\mu\text{G Pa}^{-1} \quad 18,1 \quad 24,8 \cdot 10^3$$

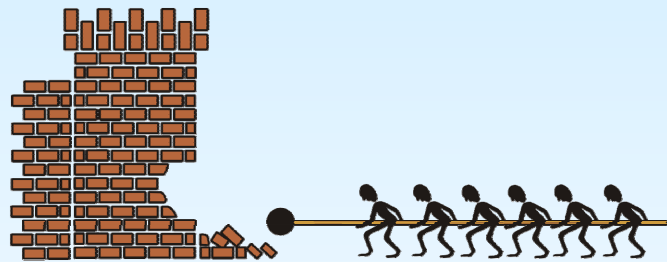


Vorgang nicht möglich!

Das chemische Potenzial von Gasen und damit auch Wasserdampf ist stark druckabhängig (β sehr groß). Bei hinreichend kleinem Druck gilt daher bereits bei Temperaturen weit unter 100 °C: $\mu(\text{H}_2\text{O}|l) > \mu(\text{H}_2\text{O}|g)$.

Massenwirkung

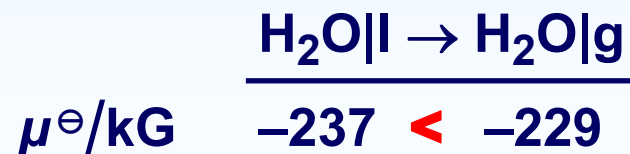
Umbildungstrieb μ eines Stoffes auch abhängig von seiner *Menge* n oder genauer gesagt von seiner *Konzentration* c ($= n/V$)



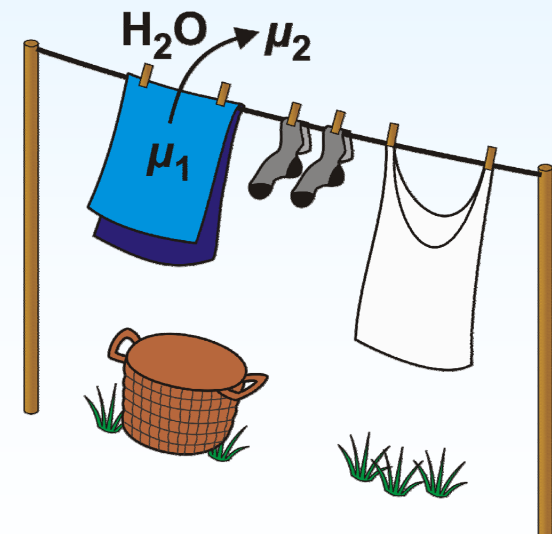
je geballter der Einsatz, desto durchschlagender die Wirkung

für Massenwirkung nicht die *Masse* eines Stoffes entscheidend, sondern seine „*Massierung*“ im Raum, nicht die *Menge*, sondern die *Konzentration*

Beispiel: *Verdunstung* von Wasser



durch starke Verdünnung des Wasserdampfes mit Luft Absenkung des Wertes seines Potentials unter den von flüssigem Wasser



Konzentrationsabhängigkeit I

bei hinreichend kleiner Konzentrationsänderung $\Delta c = c - c_0$ *linearer* Ansatz ausreichend:

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot (c - c_0)$$

Konzentrationskoeffizient γ : *universelle Größe*, d. h. für alle Stoffe in jedem Umfeld gleich (im Gegensatz zu α und β):

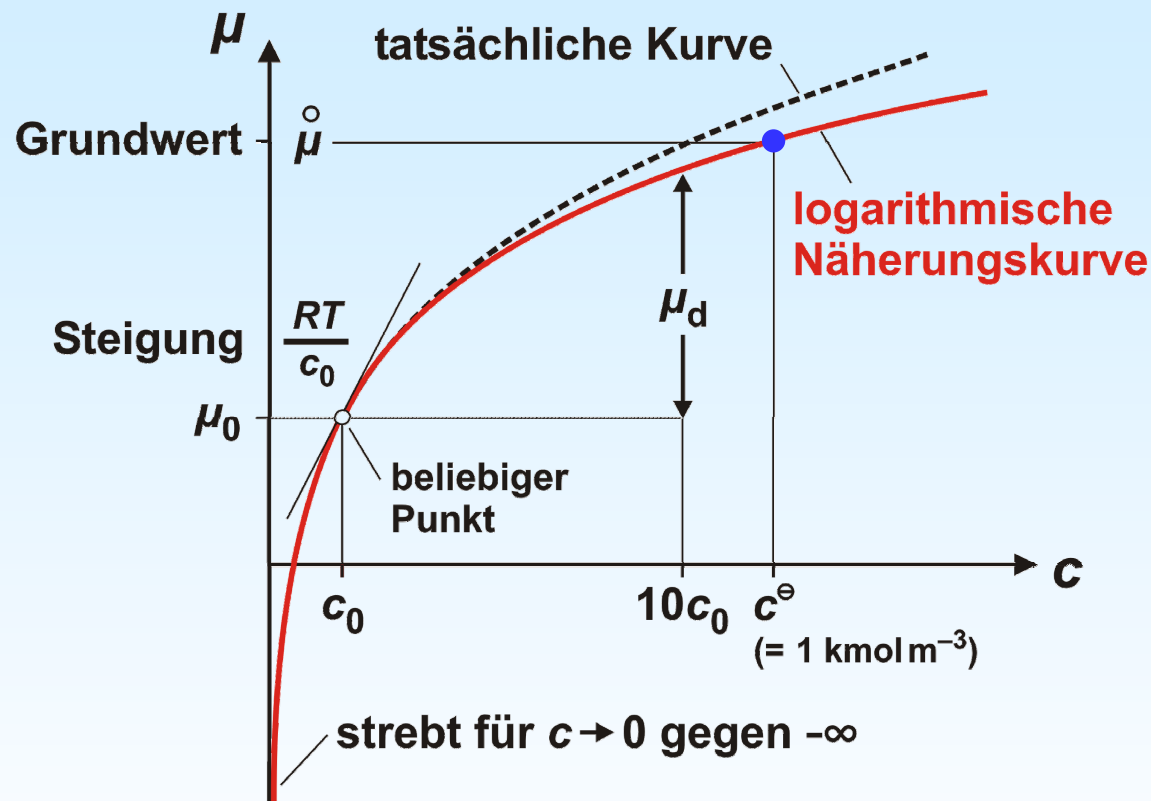
$$\gamma = \frac{RT}{c} \quad \text{für kleine } c$$

Kombination dieser beiden Beziehungen:



$$\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0) = \mu_0 + RT \ln c_r \quad \text{Massenwirkungsgleichung}$$

Konzentrationsabhängigkeit II



Grundwert $\mu^\ominus$ des chemischen Potentials des gelösten Stoffes (d. h. Wert für Normkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ kmol m}^{-3}$) liegt nicht auf gemessener Kurve, sondern auf logarithmischer Näherungskurve!!

Konzentration c eines Stoffes fällt auf 1/10 des Ausgangswertes



sein chemisches Potenzial sinkt stets um denselben Betrag, das sog. „**Dekapotenzial**“ μ_d (5,71 kG $\approx$ 6 kG bei 298 K)

3. Stoffausbreitung und mittelbare Massenwirkung



Stoffausbreitung



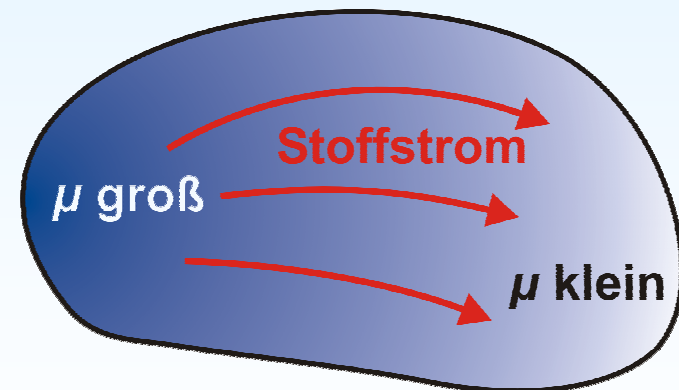
Neigung der Stoffe, sich im Raum auszubreiten, bei stark riechenden oder farbigen Stoffen leicht verfolgbar, z. B. Duft eines Parfüms oder auch eines Harzer Käses

Wanderung eines Stoffes B als Reaktion beschreibbar:

$B|_{\text{Startort}} \rightarrow B|_{\text{Zielort}}$

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

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



⇒ Phänomen der **Diffusion**

2



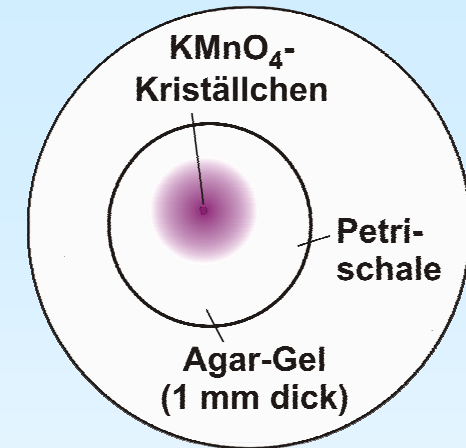
Ausbreitung von Kaliumpermanganat

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,

$\text{KMnO}_4|\text{Agar-Agar}$ am Ort A $\rightarrow$ $\text{KMnO}_4|\text{Agar-Agar}$ am Ort B, wird durch das durch den Konzentrationsunterschied hervorgerufene Potenzialgefälle bestimmt.

Mittelbare Massenwirkung I

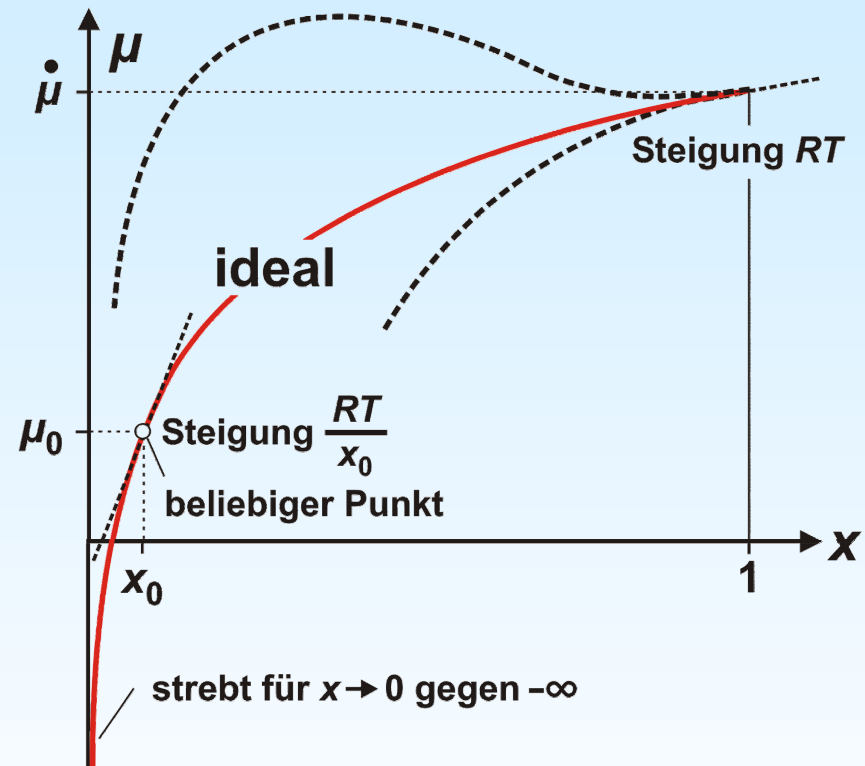
Formulierung der Massenwirkungsgleichung mit Hilfe des Stoffmengenanteils x :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(x/x_0) \quad x, x_0 \ll 1$$

Sonderfall: $x_0 = x^\ominus = 1 \Rightarrow$

$$\mu = \dot{\mu} + RT \ln x \quad \text{für } x \rightarrow 1$$

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 II

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

$$\mu_A = \dot{\mu}_A + RT \ln x_A = \dot{\mu}_A + RT \ln(1 - x_F) \quad \text{für } x_A \rightarrow 1$$

verdünnte Lösung: $\ln(1 - x_F) = -x_F$

$$\mu_A = \dot{\mu}_A - RT \cdot x_F \quad \text{„kolligative Potenzialsenkung“}$$

⇒ allgemeine, von der Art der Stoffe unabhängige Gesetzmäßigkeit

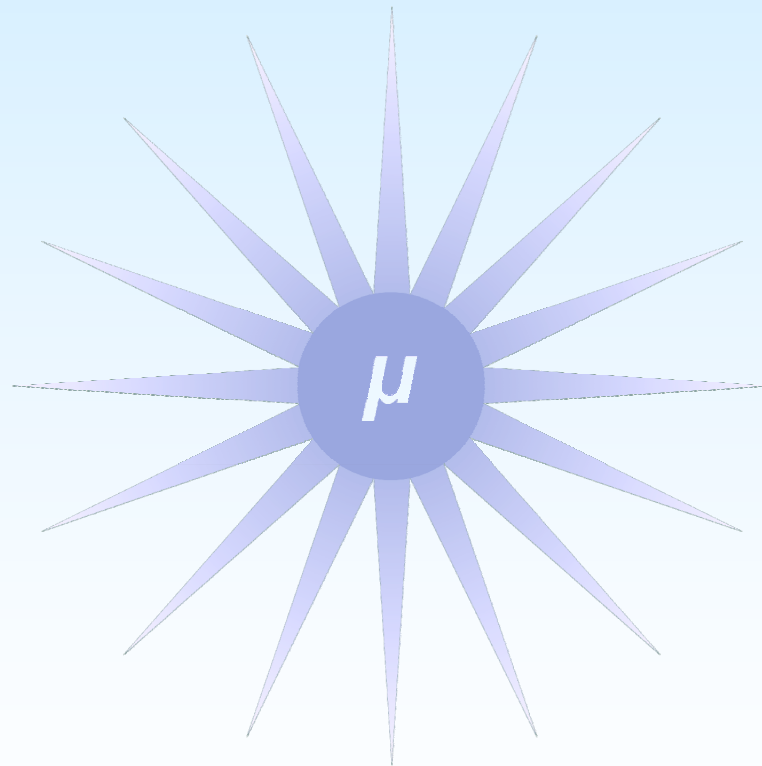
resultierende experimentell beobachtbare Effekte wie

- Ausbildung eines osmotischen Druckes
- Abnahme des Gefrierpunktes der Lösung

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



4. Osmose



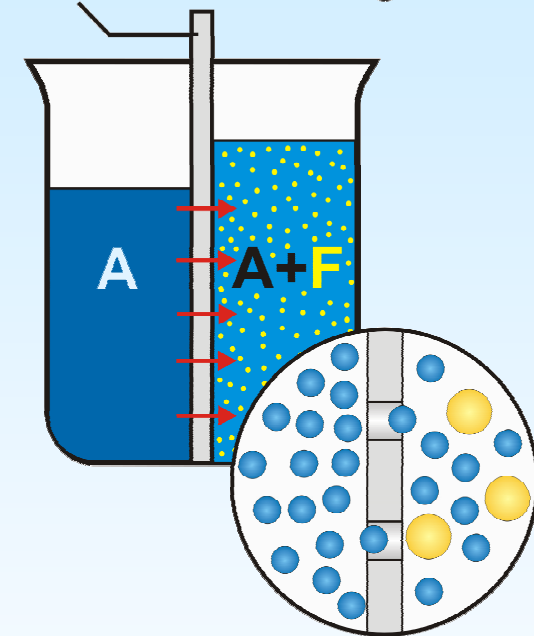
Osmose

**zwei verschieden konzentrierte Lösungen
durch eine nur für das Lösemittel A durch-
lässige semipermeable Wand voneinander
getrennt**

**Wanderung von A entlang des Potenzial-
gefälles**

A(rein) $\rightarrow$ A(verdünnt durch F)

nur für A durchlässig



**auch lebende Zellen umhüllende
Membranen sind semipermeabel**

**$\Rightarrow$ Saftziehen gezuckerter Früchte,
Aufplatzen von Kirschen im Regen**

3



Saftziehen gesalzener Rettichscheiben

Versuchsdurchführung:

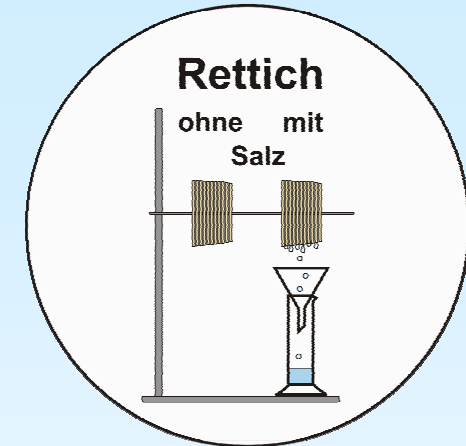
Ungesalzene und gesalzene Rettichscheiben werden auf einen Draht aufgespießt.

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:

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

für $x_F \ll 1$

Unterdrückung des Lösemittelzustroms durch Druckerhöhung auf die Lösung

⇒ *osmotisches Gleichgewicht*

$$\cancel{\dot{\mu}_A} - RT \cdot x_F + \beta \cdot \Delta p = \cancel{\dot{\mu}_A}$$

$$\Rightarrow \Delta p = p_{\text{osm}} = \frac{RT}{\beta} x_F \quad \text{osmotischer Druck}$$

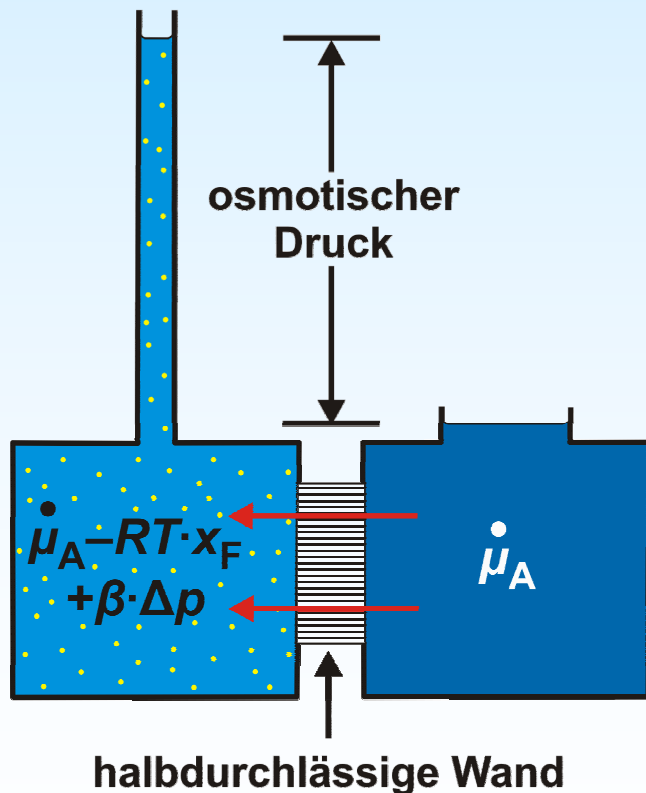
$x_F = n_F / (n_A + n_F) \approx n_F / n_A$ (da $n_F \ll n_A$ in verd. Lösung) sowie $\beta = V_{m,A} = V_A$ und $V \approx n_A \cdot V_A$

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



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

**VAN'T
HOFF**



4



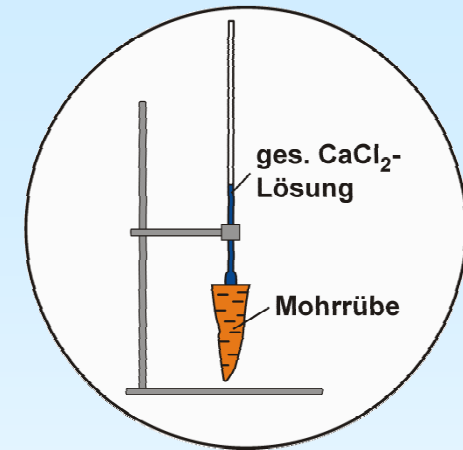
Osmotische Zelle

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:

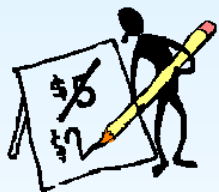
Aufgrund des Potenzialgefälles dringt das Lösemittel in die konzentriertere und damit lösemittelärmere Lösung im Hohlraum ein, was zum Ansteigen der Flüssigkeitssäule im Steigrohr führt. Als semipermeable Wand fungieren dabei die Zellmembranen der Mohrrübe.

Osmose und ihre Auswirkungen

$$p_{\text{osm}} = n_F \frac{RT}{V} = c_F RT \quad \text{VAN'T HOFFsche Gleichung}$$

c_F : *Osmolarität*

Gleichung weist große Ähnlichkeit mit *allgemeinem Gasgesetz* auf



Rechenbeispiel:

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

$\Rightarrow$ 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

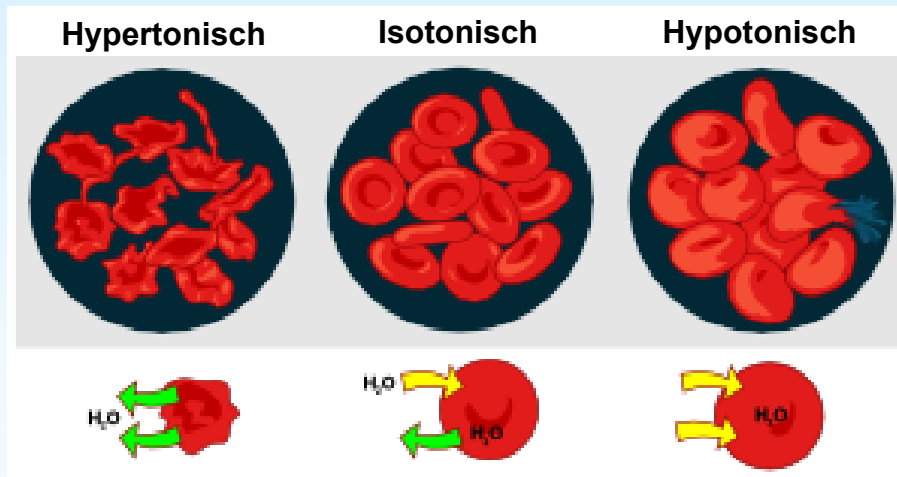
5. Wasserhaushalt in lebenden Organismen



Rote Blutkörperchen

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

$\Rightarrow p_{\text{osm}} \approx 300 \text{ mol m}^{-3} \cdot 8,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 310 \text{ K} = 770 \text{ kPa}$ 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 ($\mu(\text{H}_2\text{O})$ innen und außen gleich), als *isotonisch* bezeichnet

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



Turgor

Pflanzenzellen in der Regel von elastisch dehnbarer Zellwand umgeben

hypotonisches Milieu: Wasseraufnahme, bis *Potenzial des Wassers*

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}(p, c_F) = \dot{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} - RTV_m c_F + V_m p$$

bzw. *Wasserpotenzial Ψ*

$$\Psi = \mu_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = -RTV_m c_F + V_m p$$

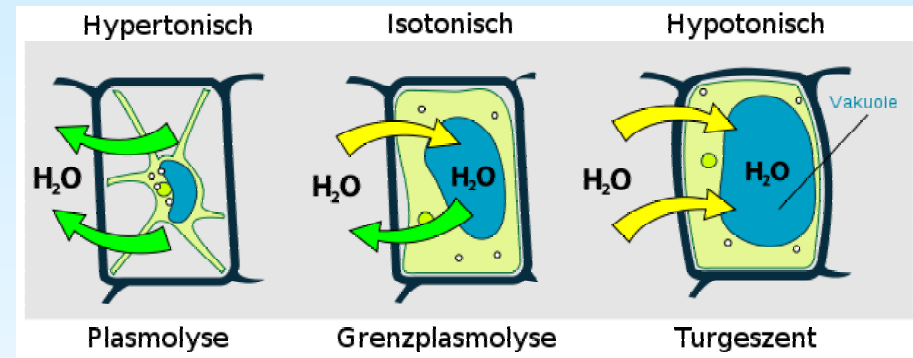
innen und außen gleich

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*)



Wassertransport in Pflanzen

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

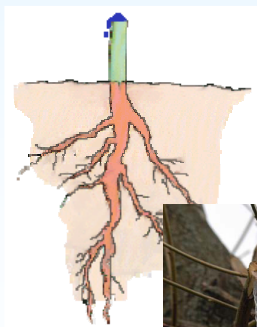
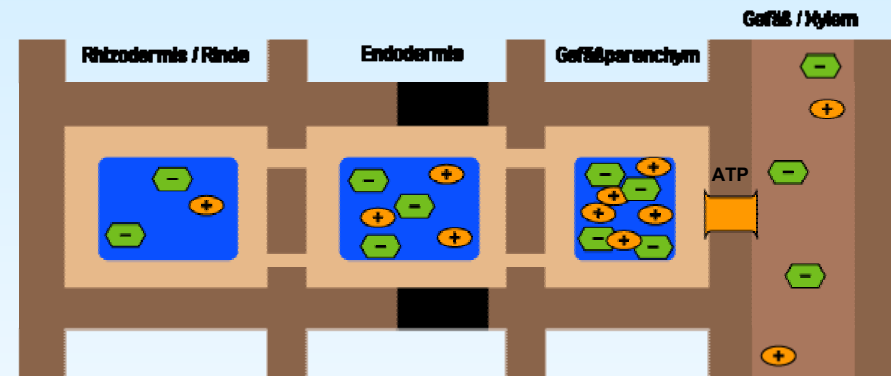
- *Transpirationssog*
- *Wurzeldruck*
- *Kapillareffekt*



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"

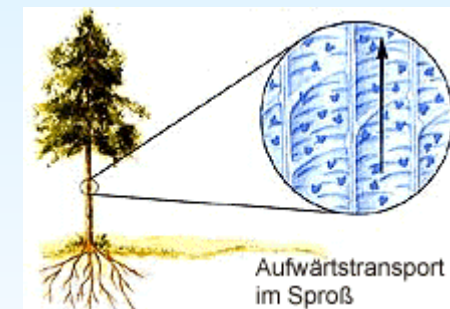
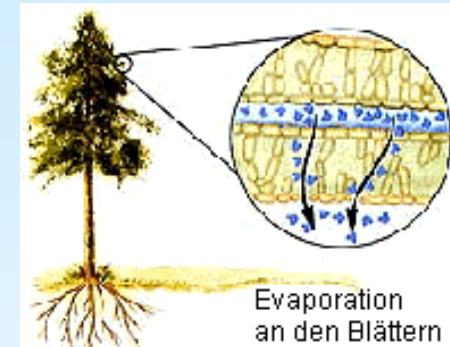
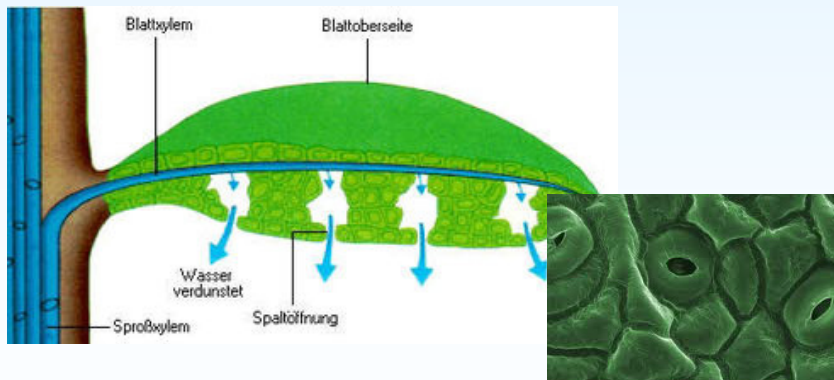
Transpirationssog

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



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

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



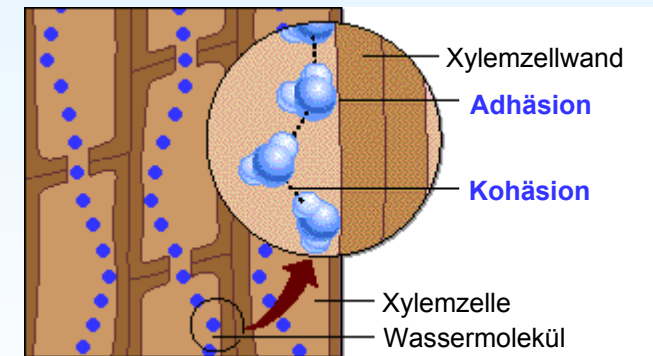
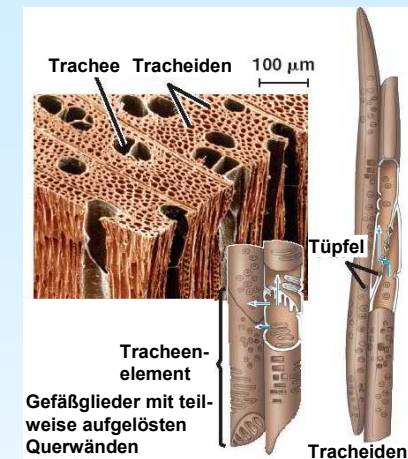
Spaltöffnungen, *Stomata*, die von der Pflanze nach Bedarf geöffnet und geschlossen werden können, regulieren die Verdunstung

Transpirationssog (bis zu einigen MPa) wesentlicher Motor des Wassertransports

Kapillareffekt

beim Wassertransport der Pflanze lediglich unterstützende Funktion: erleichtert zum einen gegen Schwerkraft gerichtete Transportvorgänge; so steigt Wasser innerhalb dünner Kanäle (Xylemleitelemente) wie z. B. im Holz wie von selbst nach oben, und zwar desto höher, je dünner die Kanäle sind

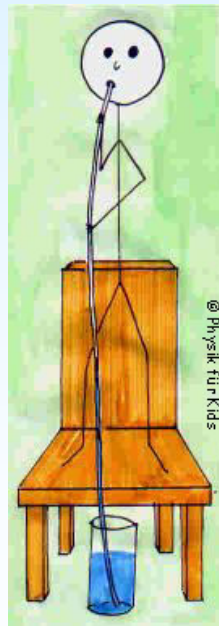
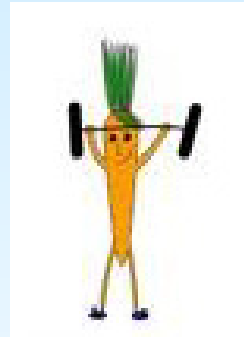
starker Zusammenhalt der Wassermoleküle untereinander (*Kohäsion*) hält Wassersäule beim Wassertransport zusammen, *Adhäsion* der Wassermoleküle an Innenwänden der Leitelemente trägt zusätzlich dazu bei, Abreißen der Wasserfäden zu verhindern



Xylemsaft physikalisch instabiler als reines Wasser, zusätzlich Unebenheiten in Wänden der Xylemelemente: Wassersäule kann reißen, auch können Gasblasen entstehen (*Kavitation*) ⇒ *Embolie*

Wassertransport in Pflanzen Zusammenfassung

Wurzeldruck „drückt“



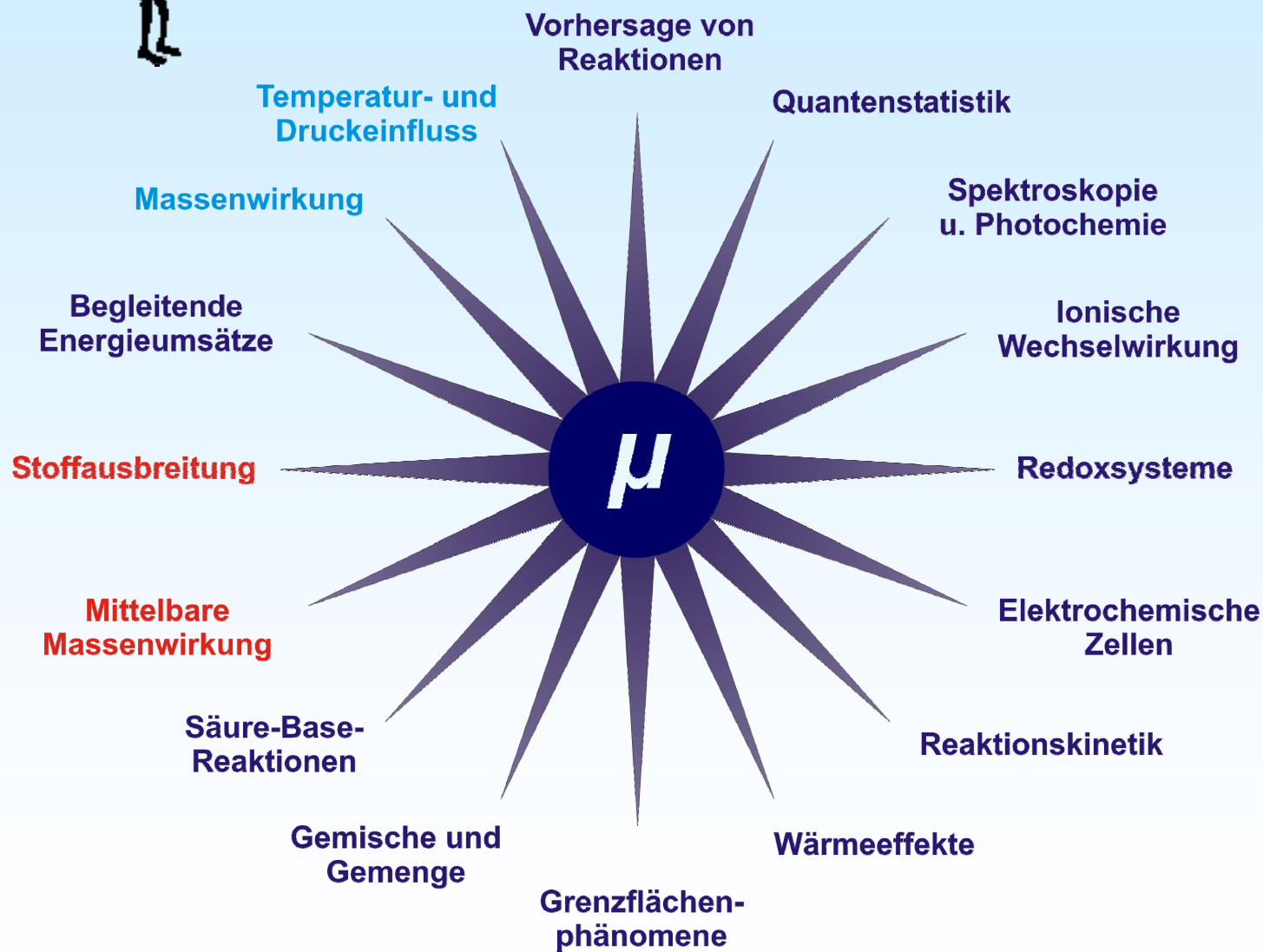
Transpiration „zieht“

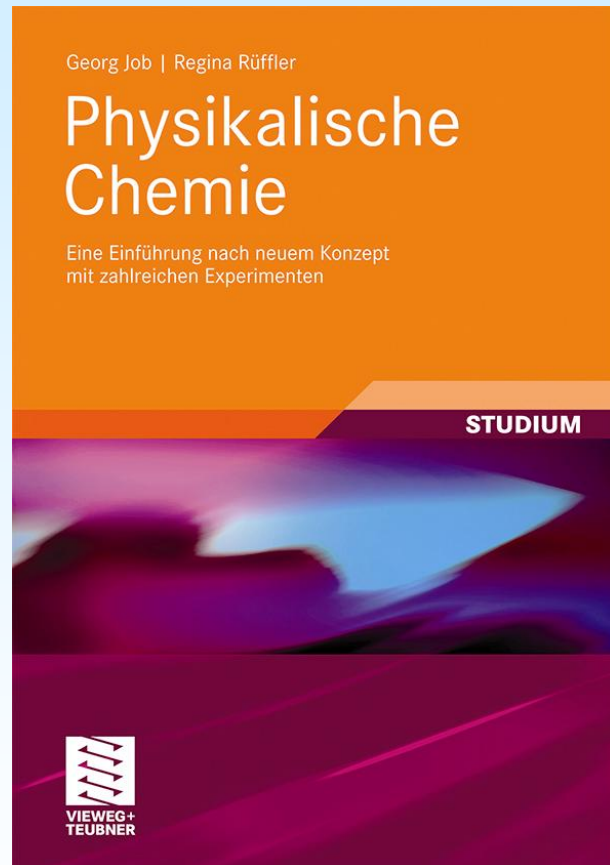
Kapillarität „klettert“





Ausblick





Georg Job, Regina Rüffler

Physikalische Chemie

**Eine Einführung nach neuem Konzept
mit zahlreichen Experimenten**

Studienbücher Chemie

Vieweg+Teubner Verlag



**Vielen Dank für
Ihre Aufmerksamkeit.**

Weitere Informationen: www.job-stiftung.de