

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S01	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Osmose	

Osmotischer Druck

Aufgabenstellung

An drei Saccharose -Lösungen von unterschiedlicher Konzentration, die über eine semipermeable Membran mit reinem Wasser in Verbindung gebracht werden, ist die Steighöhe der Wassersäule in einem Kapillarsteigrohr in Abhängigkeit von der Zeit zu messen. Hieraus sind die Permeationsrate des Wassers durch die Membran und die hydraulische Permeabilität der Membran zu ermitteln.

Grundlagen

Die Ursache dafür, dass bei der Osmose Wassermoleküle aus dem reinen Wasser durch die semipermeable Membran in die Lösung hineindiffundieren, ist in der Differenz der chemischen Potentiale begründet.

Das chemische Potential des *reinen* Wassers entspricht dem chemischen Standardpotential bei der Versuchstemperatur und dem atmosphärischen Druck $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T_{\text{Versuch}}, p_{\text{atm}})$.

Das chemische Potential des Wassers *in der Lösung* unterscheidet sich demgegenüber einerseits durch den Stoffmengenanteil bzw. die Molenbruchaktivität des Wassers, die hier kleiner als 1 ist, andererseits durch den sich aufbauenden osmotischen Druck:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T_{\text{Versuch}}, p_{\text{atm}}) + RT \ln a_{\text{xH}_2\text{O}} + \int_{p_{\text{atm}}}^{p_{\text{atm}}+\Pi} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp$$

Da das chemische Potential der partiellen molaren freien Enthalpie entspricht, stellt der Differentialquotient das partielle molare Volumen des Wassers in der Lösung dar:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T_{\text{Versuch}}, p_{\text{atm}}) + RT \ln a_{\text{xH}_2\text{O}} + \int_{p_{\text{atm}}}^{p_{\text{atm}}+\Pi} V_{\text{H}_2\text{O}} dp$$

Für eine verdünnte Lösung kann anstelle der Aktivität der Stoffmengenanteil und anstelle des partiellen molaren Volumens das Molvolumen von Wasser eingesetzt werden, und damit vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T_{\text{Versuch}}, p_{\text{atm}}) + RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}} + \Pi V_{\text{H}_2\text{O}}^*$$

Da eine binäre Lösung vorliegt, kann der Stoffmengenanteil des Wassers außerdem durch den des Gelösten (Saccharose) ersetzt werden:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}(T_{\text{Versuch}}, p_{\text{atm}}) + RT \ln(1 - x_{\text{S}}) + \Pi V_{\text{H}_2\text{O}}^*$$

Für kleine Stoffmengenanteile ($x_{\text{S}} < 0,1$) gilt die weitere Vereinfachung $\ln(1-x_{\text{S}}) \approx -x_{\text{S}}$, folglich:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} (T_{\text{Versuch}}, p_{\text{atm}}) - RTx_{\text{S}} + \Pi V_{\text{H}_2\text{O}}^*$$

bzw. ($c_{\text{S}} \approx x_{\text{S}} / V_{\text{H}_2\text{O}}^*$)

$$\mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} (T_{\text{Versuch}}, p = p_0) + V_{\text{H}_2\text{O}}^* (\Pi - RTc_{\text{S}})$$

Für die Triebkraft der Osmose gilt somit:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{H}_2\text{O},\text{Lösung}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} (T_{\text{Versuch}}, p = p_0) = V_{\text{H}_2\text{O}}^* (\Pi - RTc_{\text{S}}) \quad (1)$$

Im Falle des osmotischen Gleichgewichtes ist $\Delta\mu = 0$ und somit auch $\Pi_{\text{eq}} - RTc_{\text{S}} = 0$.

Diese Beziehung ist gleichbedeutend mit der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\Pi_{\text{eq}} = RTc_{\text{S}} \quad (2)$$

Auch eine Beziehung für die Permeationsrate des Wassers durch die Membran der Fläche A und der Schichtdicke d lässt sich mit den Gleichungen 1 und 2 aufstellen:

$$\left(\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \right) = -LA \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \approx -LA \frac{\Delta\mu}{d} = \frac{LAV_{\text{H}_2\text{O}}^*}{d} (RTc_{\text{S}} - \Pi) = P_{\text{H}_2\text{O}} \frac{A}{V_{\text{H}_2\text{O}}^*} (\Pi_{\text{eq}} - \Pi)$$

Der erste Teil dieser Gleichung - der zugleich der Ansatz zur Formulierung der Diffusionsgesetze ist -

funktioniert analog zum Ohmschen Gesetz: $\left(\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \right)$ ist ein Stoffstrom, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)$ entspricht dem Gradienten der

Triebkraft für den Stoffstrom (analog zu einer elektrischen Spannung), L ist ein flächenbezogener Leitfähigkeitskoeffizient für die Wassermoleküle, LA somit der Kehrwert des Widerstandes, den die Membran dem Transport der Wassermoleküle entgegensetzt. Das negative Vorzeichen vor L muss eingefügt werden, damit der Stoffstrom gegen die Richtung der Potentialdifferenz geführt wird. Für eine dünne Membran kann der Gradient des chemischen Potentials durch den Quotienten der Potentialdifferenz und der Membrandicke ersetzt werden.

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ist dabei die von den Membraneigenschaften abhängige *hydraulische Permeabilität* der Membran für Wasser. Zu Anfang der Osmose ist der hydrostatische Druck der sich aufbauenden Flüssigkeitssäule $\Pi \ll \Pi_{\text{eq}}$ und für die Permeationsrate gilt:

$$\left(\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \right) \approx P_{\text{H}_2\text{O}} \frac{A}{V_{\text{H}_2\text{O}}^*} \Pi_{\text{eq}} \quad (\text{Anfangsbereich}) \quad (3)$$

Experimentell ermittelt man die Permeationsrate aus:

$$\left(\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} \right) \approx \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{\Delta h}{\Delta t} \frac{\pi}{4} \frac{d_{\text{k}}^2}{V_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad (4)$$

Trägt man die experimentell bestimmte Permeationsrate über dem berechneten osmotischen Gleichgewichtsdruck auf, so sollte sich bei Gültigkeit der in der Herleitung verwendeten Vereinfachungen eine Gerade ergeben.

Vorbereitungsfragen

Informieren Sie sich über Beispiele für osmotische Phänomene.

Welche Anwendungen findet die Osmose in Chemie und Biochemie?

Was versteht man unter „reverser“ Osmose?

Was versteht man unter dem „osmotischen Koeffizienten“?

LITERATUR:

C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 2.3.7

P. W. Atkins, J. de Paula,

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie

4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 2008

Durchführung

Zum Versuchsaufbau gehören zwei Osmoseapparaturen, jeweils bestehend aus

- * einem Glaskörper mit Membranhalterung aus Kunststoff,
- * 2 Flanschdichtungsringen aus Gummi (Innendurchmesser 35 mm),
- * einer Cellophanmembran,
- * einem Kapillarrohr von 450 mm Länge (Innendurchmesser: 0,7 mm),
- * einer Manometerskala von 350 mm Länge,
- * einem Stativ mit einer Universalklemme und einer Doppelmuffe,
- * einer Glasschale

sowie als weiteres Zubehör:

Maßkolben (1 x 500 ml, 2 x 250 ml) 2 Thermometer,

Pipetten (100 ml, 25 ml)

Saccharose, Vollentionisiertes **Wasser** aus dem Vorratsgefäß (Kanister)

Für die Versuchsdurchführung grundsätzlich nur destilliertes Wasser benutzen, das aus der zu dieser Station gehörenden Spritzflasche entnommen wird! Diese Spritzflasche ist ggf. aus dem zu dieser Station gehörenden VE-Wasserbehälter aufzufüllen.

Nur für Reinigungszwecke wird VE-Wasser aus der Leitung benutzt.

Vorbereitung der Lösungen

Falls noch nicht geschehen (*bitte bei den Praktikumsmitarbeitern erfragen*), ist der 500ml-Maßkolben, der die Saccharosestammlösung enthält, zu schütteln, bis kein Bodensatz mehr vorhanden. Dann mit VE- Wasser auffüllen und gut vermischen (die im Kolbenhals eingeschlossene Luft muss mehrmals durch die Flüssigkeit geschüttelt werden, bis keine Schlierenbildung mehr erkennbar ist).

Ausgehend von dieser Stammlösung durch Verdünnung in Maßkolben jeweils 250 ml einer 0,5 M und 0,1M Lösung herstellen. Dazu das erforderliche Stammlösungsvolumen (selbst berechnen) mit den Vollpipetten in den jeweiligen Maßkolben einbringen, mit VE-Wasser auffüllen und *gut vermischen (wie oben beschrieben)*!

Durchführung der Messungen:

1. Die „Manometer-Kapillaren“ auf Flüssigkeitsreste untersuchen und ggf. vorsichtig mit Druckluft ausblasen.
2. Eine der mit Wasser gefüllten Osmoseapparaturen aus der Glasschale nehmen und über dem Spülbecken entleeren
3. Die Glasschale entleeren und mit frischem VE-Wasser (aus dem Behälter für den Osmose-Versuch) ca. $\frac{3}{4}$ befüllen.
4. Die Osmosezelle dreimal mit wenig 0,1 M Zuckerlösung auswaschen (ausspülen).
5. Die Apparatur ist dann mit der 0,1 molaren Zuckerlösung bis ca. 1 cm unterhalb des Apparaturhalses (unterer Beginn des Gewindeganges) aufzufüllen und anschließend (leicht schräg haltend) in die mit „Osmosewasser“ $\frac{3}{4}$ gefüllte Glasschale zu setzen. Es ist darauf zu achten, dass evtl. an der Membran oder der Halterung anhaftende Luftblasen beim Einsetzen entweichen können. Das Einsetzen ist notfalls zu wiederholen, bis die Membran völlig frei von Luftblasen ist.
6. Anschließend ist die Apparatur bis auf ca. 1 mm unterhalb des oberen Randes mit der Zuckerlösung zu befüllen, die Manometerkapillare mit der Schraubkappe und Dichtungsring (weiße Dichtfläche nach oben!) in die am Stativ befestigte Klammer einzusetzen und fest zu spannen.
7. Nach einer Lagekorrektur der Osmoseapparatur im wassergefüllten Glasgefäß ist nur noch die Kapillare vorsichtig (bei gelöster Klammer) in die senkrecht darunter stehende Zuckerlösung abzusenken, die Verschraubung (ganz) fest anzuziehen und der Meniskus der Lösung in der Kapillare auf Null einzustellen, indem die Kapillare vorsichtig nach oben gezogen wird. Die Skala ist endgültig zu fixieren (Klammer am Stativ fest spannen).
8. Zeitmessung beginnen. Zur Beobachtung des Anstieges der Flüssigkeitssäule in der Kapillare ist das Datenblatt zu beachten. Im Verlaufe des Versuches wird die Temperatur im Wasser in der Glasschale gemessen und notiert.

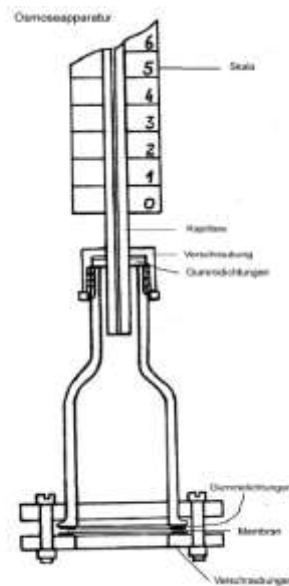
Nach Beginn des ersten Experimentes wird in analoger Weise die zweite Messanordnung mit der 0,5 M Zuckerlösung beschickt, und die Messung entsprechend durchgeführt. Bei den höheren Konzentrationen steigt die Flüssigkeitssäule schneller. Hier werden deshalb die Zeiten notiert, nach denen die Flüssigkeitssäule um 1cm gestiegen ist.

Nach Beendigung des 1. Experiments wird in dieser Apparatur die Messung der 1M Zuckerlösung durchgeführt.

Beim Wechsel der Zuckerlösungen nicht vergessen, alle Teile mit Wasser gründlich zu spülen und abzutrocknen. Die Kapillare mit Druckluft ausblasen.

Am Schluss der Versuche werden alle Kammern entleert, mit Wasser gespült und wie oben beschrieben mit reinem Wasser gefüllt. *Es ist darauf zu achten, dass keine Luftblasen an der Membran haften!*

Versuchsaufbau



Hinweise zur Versuchsauswertung

Bei Gültigkeit der für den Anfangsbereich der Einstellung des osmotischen Gleichgewichts hergeleiteten Beziehungen (3) und (4) sollte $\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta t}$ und damit auch $\frac{\Delta h}{\Delta t}$ innerhalb einer Messreihe konstant bleiben.

1) Zur Überprüfung werden für die drei Messreihen die abgelesenen Steighöhen über den zugehörigen Ablesezeiten aufgetragen. Sollten sich nun eine zufriedenstellende Gerade ergeben (Beurteilung anhand des Bestimmtheitsmaßes), entsprechen die $\frac{\Delta h}{\Delta t}$ den *Anstiegen* der Geraden. Setzt man diese in Gl. 4 ein, erhält man mit $d_k=0,7$ mm die gesuchten *Permeationsraten* $\left(\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t}\right)$.

2) Anschließend ist der osmotische Gleichgewichtsdruck Π_{eq} (Gl. 2) zu berechnen. Zur Zusammenstellung der Ergebnisse der Rechnungen ist folgende Tabelle zu verwenden:

c_s	0,1 mol/l	0,5 mol/l	1,0 mol/l
$\Delta h/\Delta t$ in			
$dn_{\text{H}_2\text{O}}/dt$ in			
Π_{eq} in			

3) Durch *Auftragung* von $\left(\frac{\partial n_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t}\right)$ über Π_{eq} ist anhand des Bestimmtheitsmaßes zu ermitteln, ob sich eine Gerade ergibt. Das bedeutet, dass die Gl. 3 und die darin enthaltene Gl.2 gelten. Der *Anstieg der Gerade* ist zu ermitteln und im *Protokoll* anzugeben. Aus dem *Anstieg der Gerade* ist unter Beachtung von Gl. 3 schließlich die *hydraulische Permeabilität $P_{\text{H}_2\text{O}}$ der Membranen* zu berechnen (Flächen der Membranen $A \approx 9,6 \text{ cm}^2$). Ein Vergleich mit Literaturdaten ist hier nicht möglich.

Nachbereitungsfrage

Berechnen Sie für die Zuckerlösungen die Steighöhen h_{end} , die unter Vernachlässigung der Membranverformung den osmotischen Gleichgewichtsdrücken entsprechen. Die Vermischung von Wasser und Zuckerlösung soll dabei nicht berücksichtigt werden, was für enge Steigkapillaren näherungsweise gerechtfertigt ist.

Zur Ermittlung der Steighöhe geht man von der Beziehung für den hydrostatischen Druck p aus, der im osmotischen Gleichgewicht dem jeweiligen Gleichgewichtsdruck Π_{eq} entspricht:

$$p = \rho g h$$

$$\Pi_{\text{eq}} = \rho_s g h_{\text{end}} \quad (5)$$

Die Dichte der Zuckerlösung ρ_s hängt von der Saccharosekonzentration c_s und der Temperatur ab und lässt sich unter den Versuchsbedingungen durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$a_T = 0,99823 \cdot [1 - 1,8 \cdot 10^{-4} (\theta - 20^\circ \text{C}) / \text{K}] \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$b_T = 0,13015 \cdot [1 - 1,8 \cdot 10^{-4} (\theta - 20^\circ \text{C}) / \text{K}] \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \frac{1}{\text{mol}} \quad (6)$$

$$\rho_s = a_T + b_T \cdot c_s$$

Für die Darstellung der Rechenergebnisse wird folgende Tabelle verwendet:

c_s	0,1 mol/l	0,5 mol/l	1,0 mol/l
a_T in			
b_T in			
ρ_s in			
h_{End} in			

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	ggf. Wert
T	abs. Temperatur	
p	Druck	
a_x	Molenbruchaktivität	
R	Gaskonstante	8,314 J/(K mol)
μ	chemisches Potential	
μ^\ominus	chemisches Standardpotential	
V	partielles molares Volumen	
V^*	Molvolumen eines reinen Stoffes, hier Wasser	
A	Querschnittsfläche der Membran	9,6 cm ²
Π	osmotischer Druck	
Π_{eq}	osmotischer Druck im Gleichgewicht	
x	Stoffmengenanteil (Molenbruch)	
n	Stoffmenge	
t	Zeit	
d_k	Durchmesser des Steigrohrs (Kapillare)	0,7mm
ρ	Dichte	
g	Erdbeschleunigung	9,80665 m/s ²
h	Höhe der Lösung im Steigrohr	
θ	Celsius-Temperatur	
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	hydraulische Permeabilität (Gl. 3)	
a_T	Parameter der Gl. 6	
b_T	Parameter der Gl. 6	

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc. - Studierende

Datenblatt: Osmose

Gruppe:.....

Datum:

 *Anmeldung nicht vergessen!***Wenn der Flüssigkeitsmeniskus länger als 5min stagniert, wenden Sie sich an die Praktikumsmitarbeiter!****0,1 M Saccharose** - Steighöhe bei den vorgegebenen Zeiten ablesen. $\Theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

t/s	300	600	900	1200	1800	2400	3000
h/cm	$h_0 =$						

0,5 M Saccharose - Zeiten ablesen, zu denen die vorgegebenen Steighöhen erreicht werden. $\Theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

t/s	$t_0 =$						
h/cm	1	2	3	4	5	6	7

1,0 M Saccharose - Zeiten ablesen, zu denen die vorgegebenen Steighöhen erreicht werden. $\Theta = \dots\dots\dots^\circ\text{C}$

t/s	$t_0 =$						
h/cm	1	2	3	4	5	6	7

Da sich zu Anfang der Messung kleine Luftblasen unter der Verschraubung verbergen können, wird der Messbeginn auf die jeweils zweite Ableseung verschoben. Diese Daten sind für die linearen Regressionen bei der Auswertung zu verwenden!

0,1 M Saccharose

t/s - 300	0	300	600	900	1500	2100	2700
h/cm - h_0 /cm	0						

0,5 M Saccharose

t/s - t_0 /s	0						
h/cm - 1	0	1	2	3	4	5	6

1,0 M Saccharose

t/s - t_0 /s	0						
h/cm - 1	0	1	2	3	4	5	6

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

 Abmeldung nicht vergessen!