

L'acqua nelle piante: stato termodinamico e trasporto

Equazioni fenomenologiche che descrivono il trasporto spontaneo/passivo di materia, sia essa acqua, singole molecole, elettroni ecc..., riconducibili a:

Flusso (F) = Forza traente x Conduttanza (K)

Flusso = V/t

K = fattore di proporzionalità che tiene conto delle caratteristiche fisiche del sistema

$K = 1/R$

R = resistenza

Quale natura ha la forza traente nel caso dell'acqua?

Ovvero, perché l'acqua si sposta da un punto A ad un punto B?

G=energia libera di Gibbs = l'energia di un sistema disponibile per la conversione in lavoro, a temperatura e pressione costanti

Come possiamo quantificare l'energia libera (o meglio, le variazioni di G) di una sostanza?

POTENZIALE ELETTROCHIMICO

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a + P\bar{V} + zEF + mgh$$

μ_0 = potenziale in condizioni standard

R = costante dei gas

T = T assoluta in K

a = attività (per soluzioni diluite corrisponde alla concentrazione)

P = pressione

V = volume parziale molare della sostanza

z = carica elettrica della sostanza

E = potenziale elettrico

F = costante di Faraday

m = massa della sostanza

g = accelerazione di gravità

h = altezza alla quale si trova la sostanza

Potenziale elettrochimico di una sostanza (μ_i)

=

Energia libera per mole di sostanza (J mol^{-1})

$$\mu_i = \mu_i^* + f_{\text{concentrazione}} + f_{\text{elettrico}} + f_{\text{pressione}} + f_{\text{gravità}}$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i + zFE + PV + mgh$$

Nota: nel caso dell'acqua:

$$\pi = RT \ln a_w / V \text{ da cui } RT \ln a_w = \pi V_w \text{ dove } \pi \text{ è il potenziale osmotico (MPa)}$$

$$V_w: \text{ volume parziale molare dell'acqua} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ ovvero } 0.008314 \text{ L MPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

T = temperature (K)

Nota: $a_w = P/P_0$, dove P è la pressione di vapore della soluzione, e P_0 è la pressione di vapore dell'acqua pura

Nel caso dell'acqua...

Potenziale chimico dell'acqua, μ_w

$$\mu_w = \mu_w^* + f_{\text{pressione}} + f_{\text{concentrazione}} + f_{\text{gravità}}$$

$$\mu_w = \mu_w^* + V_w P + \pi V_w + mgh$$

Per convenzione μ_w^* dell'acqua pura a pressione atmosferica e a 25 °C è pari a zero

Potenziale dell'acqua = potenziale chimico dell'acqua per unità di volume molare:

$$\mu_w/V_w = V_w P/V_w + \pi V_w/V_w + mgh/V_w$$

$$\Psi = \Psi_p + \Psi_s + \Psi_g$$

$$\Psi = P + \pi + \rho gh$$

$$\frac{\text{J mol}^{-1}}{\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}} = \frac{\text{N m}}{\text{m}^3} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \text{ (Pascal, unità di misura della pressione)}$$

1 MPa = 10 bar
1 bar = 0.1 MPa
1 bar = 0.9869 atm

Per soluzioni diluite:
 $\pi = - RTc_s$ (sempre ≤ 0)

Potenziale dell'acqua o potenziale idrico (Ψ_w)

Potenziale chimico dell'acqua diviso il volume parziale molare dell'acqua

Il potenziale dell'acqua è l'energia per unità di volume necessaria per trasportare l'acqua a T costante da un punto del sistema al punto di riferimento

E' una misura dell'energia libera dell'acqua rispetto all'energia libera dell'acqua pura

A cosa serve la misura di Ψ_w ?

Valutare lo **stato idrico** della pianta

Definire la **direzione del flusso di acqua** attraverso le membrane cellulari, i tessuti e gli organi della pianta

$$\Psi_w = \Psi_p + \Psi_s + \Psi_g$$

Ψ_w dipende dalla **pressione**, dalla **concentrazione**, e dalla **gravità**

Ψ_p Potenziale di pressione (P)

(o **PRESSIONE IDROSTATICA**)

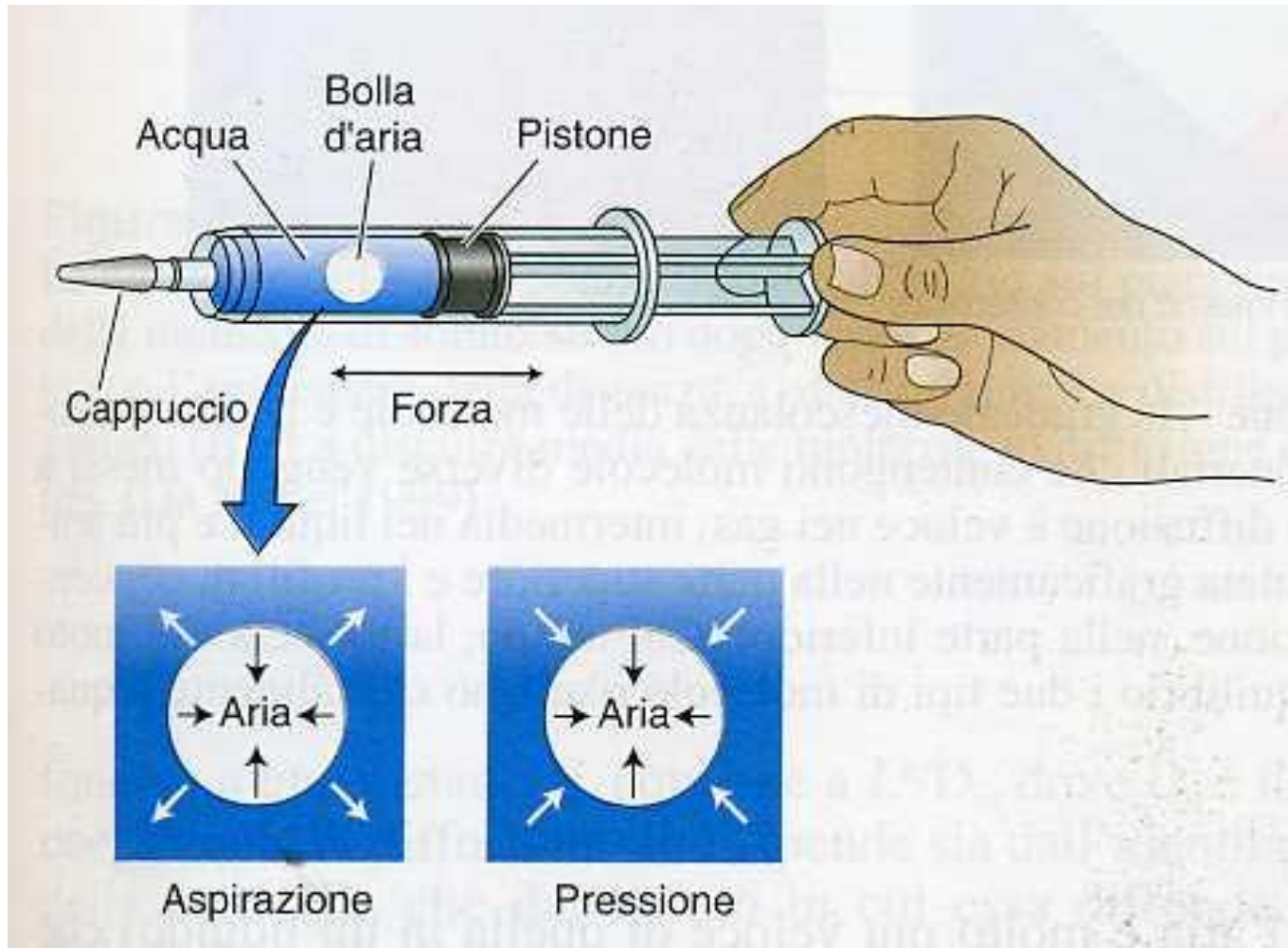
$$P = P_{\text{assoluta}} - P_{\text{atmosferica}}$$

Ψ_p può essere positivo, uguale a zero o negativo

Pressione idrostatica **positiva** = **pressione di turgore**
(all'interno delle cellule, mediamente da 0 a circa 2.0 MPa)

Pressione idrostatica **negativa** = **tensione**
(nello xilema da 0 a -10 MPa, nel suolo da 0 a -20 MPa)

Pressioni idrostatiche positive e negative



Il potenziale dell'acqua (senza soluti) alla pressione atmosferica è uguale a 0

$$P = P_{\text{assoluta}} - P_{\text{atmosferica}}$$

Nello stato standard:

$$P_{\text{assoluta}} = P_{\text{atmosferica}} = 0.1 \text{ MPa}$$



Quindi

$$P = 0 ; \Psi = 0 \text{ MPa}$$

Nel vuoto:

$$P_{\text{assoluta}} = 0$$



Quindi

$$P = -0.1 \text{ MPa}; \Psi = -0.1 \text{ MPa}$$



Ψ_s

Potenziale di soluto o Potenziale osmotico (π)

Rappresenta l'effetto dei soluti disciolti sul potenziale dell'acqua

In una **soluzione** l'attività dell'acqua (a_w) è sempre < 1

Ψ_s è quindi sempre < 0

($a_w = P/P_0$, dove P è la pressione di vapore della soluzione, e P_0 è la pressione di vapore dell'acqua pura)

In base all'equazione di van't Hoff

$$\pi = -RTC_s$$

R = costante dei gas ($8.32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = temperatura assoluta

C_s = concentrazione di soluti espressa come osmolalità (moli di soluti totali disciolti in 1 L di acqua)

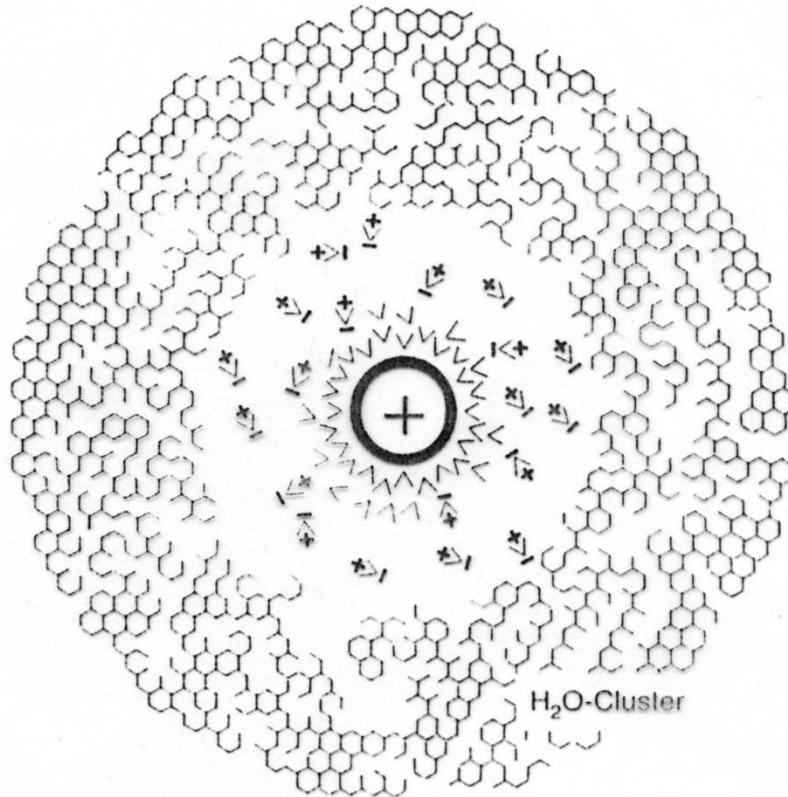
Nota: per soluzioni diluite, π dipende solo dal numero di particelle di soluto per unità di volume e NON dalla natura del soluto!

I soluti **RIDUCONO IL POTENZIALE DELL'ACQUA** poichè diminuiscono l'energia libera dell'acqua, cioè la sua capacità di compiere un lavoro

Miscelare soluti e acqua aumenta l'entropia del sistema!

Diminuzione dell'energia libera rispetto a quella dell'acqua nello stato standard (acqua pura)

Potenziale osmotico:
interazione acqua-soluti



Potenziale di matrice:
interazione acqua-superfici idrofile

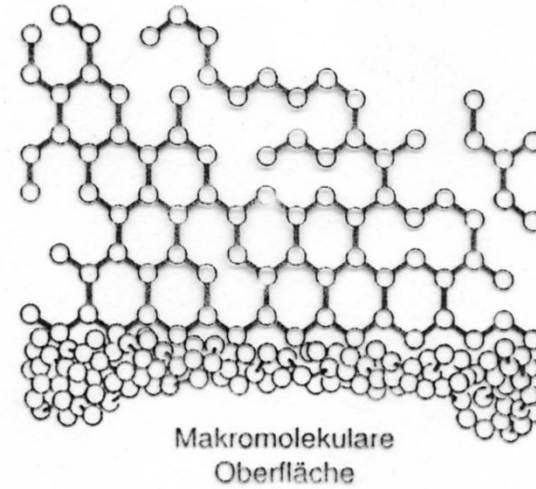


TABELLA 3.2**Valori di RT e del potenziale osmotico di soluzioni a varie temperature**

Temperatura (°C)	RT^* (L MPa mol ⁻¹)	Potenziale osmotico (MPa) di soluzioni con concentrazione di soluto in mol l ⁻¹ d'acqua			Potenziale osmotico dell'acqua di mare (MPa)
		0,01	0,10	1,00	
0	2,271	-0,0227	-0,227	-2,27	-2,6
20	2,436	-0,0244	-0,244	-2,44	-2,8
25	2,478	-0,0248	-0,248	-2,48	-2,8
30	2,519	-0,0252	-0,252	-2,52	-2,9

* $R = 0.0083143 \text{ L MPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A 20 °C

Soluzione 1 M di saccarosio $\rightarrow \pi = -2.44 \text{ MPa}$

Soluzione 1 M di NaCl $\rightarrow \pi = -4.88 \text{ MPa}$

Soluzione 0.5 M di NaCl $\rightarrow \pi = -2.44 \text{ MPa}$

Ψ_g

Rappresenta l'effetto della gravità su Ψ_w

La componente del potenziale dell'acqua funzione della gravità dipende dalla densità dell'acqua (ρ_w), dall'accelerazione di gravità (g) e dall'altezza (h) dell'acqua rispetto allo stato di riferimento

$$\Psi_g = \rho_w g h$$

$$\rho_w g = 0.01 \text{ MPa m}^{-1}$$

per piccole altezze (e tanto più a livello cellulare) è trascurabile

Nelle piante l'acqua si muove passivamente da punti a energia libera maggiore (= maggiore potenziale dell'acqua) a punti a energia libera minore (= minore potenziale dell'acqua).

$$\Psi_{\text{iniziale}} > \Psi_{\text{finale}}$$

Non ci sono 'pompe' metaboliche che spostano l'acqua da una parte all'altra della pianta, e il potenziale dell'acqua delle singole cellule tende sempre ad equilibrarsi con il potenziale dell'acqua del mezzo che le circonda.

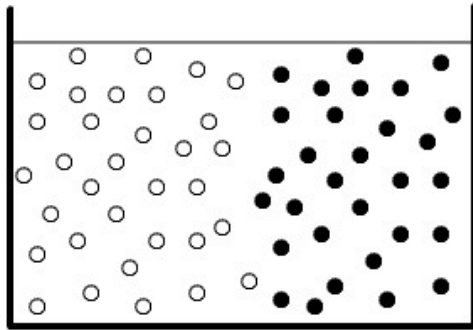
L'acqua si muove per
flusso di massa, diffusione, o per osmosi

da punti a potenziale dell'acqua
maggiore verso punti a potenziale
dell'acqua **minore**

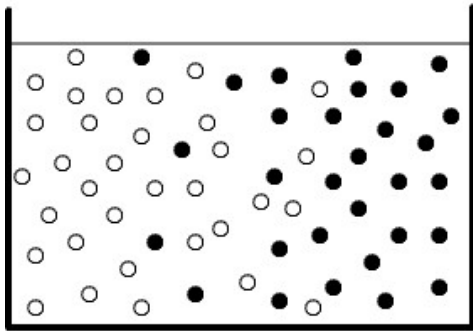
Flusso di massa: tutte le molecole di acqua (e i soluti in essa disciolti) si muovono in gruppo in risposta a potenziali di pressione



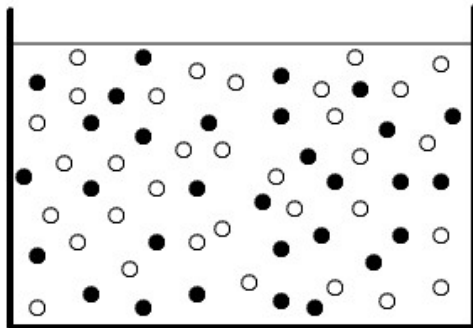
(A)



Stato iniziale



Stato intermedio



Stato finale

- Sostanza A
- Sostanza B

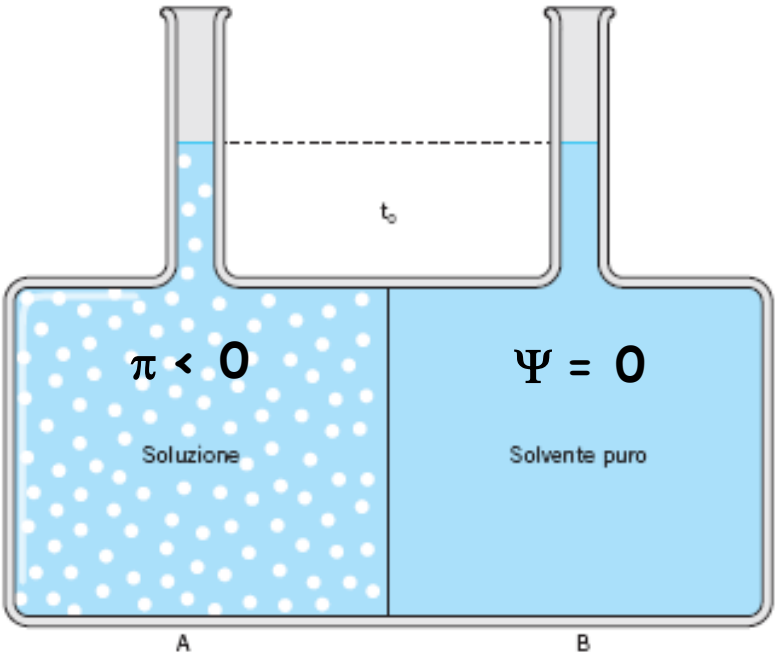
Diffusione

Descrizione quantitativa del processo di diffusione:
Prima legge di Fick

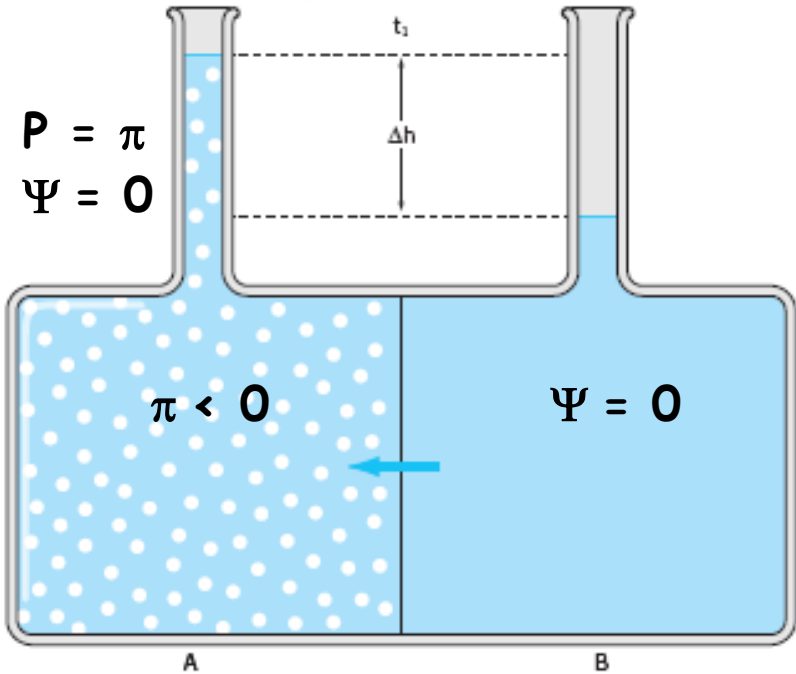
$$F = -D A \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

D= coefficiente di diffusione
 ΔC = gradiente di concentrazione
 Δx = lunghezza del cammino di diffusione

Osmosi



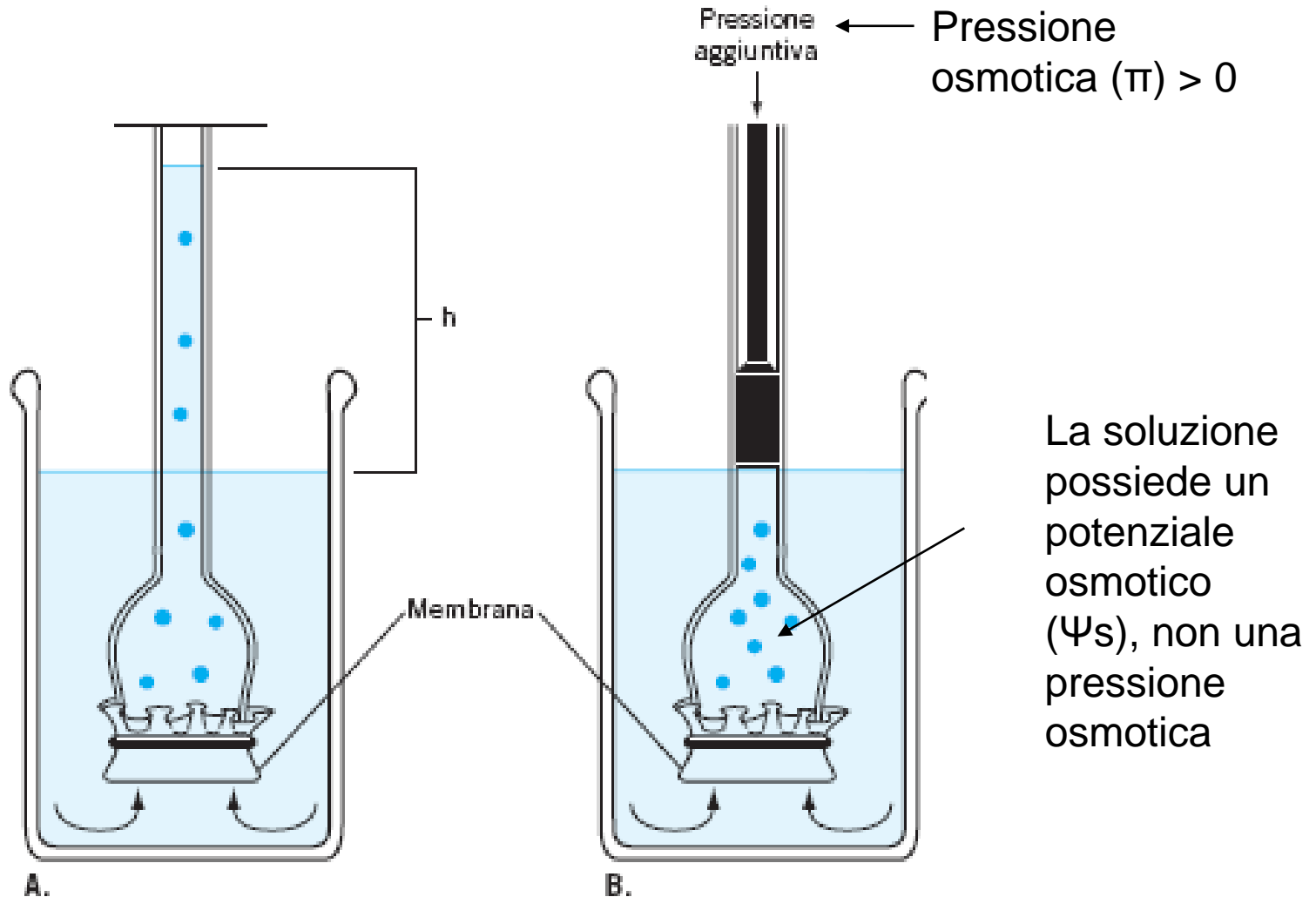
$$\Psi = P - \pi$$



Tutte le membrane cellulari sono membrane selettivamente permeabili

Problema terminologico: pressione osmotica (π) e potenziale osmotico (Ψ_s)

$$\pi = -\Psi_s$$

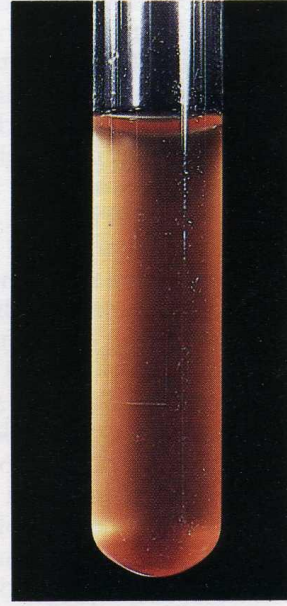
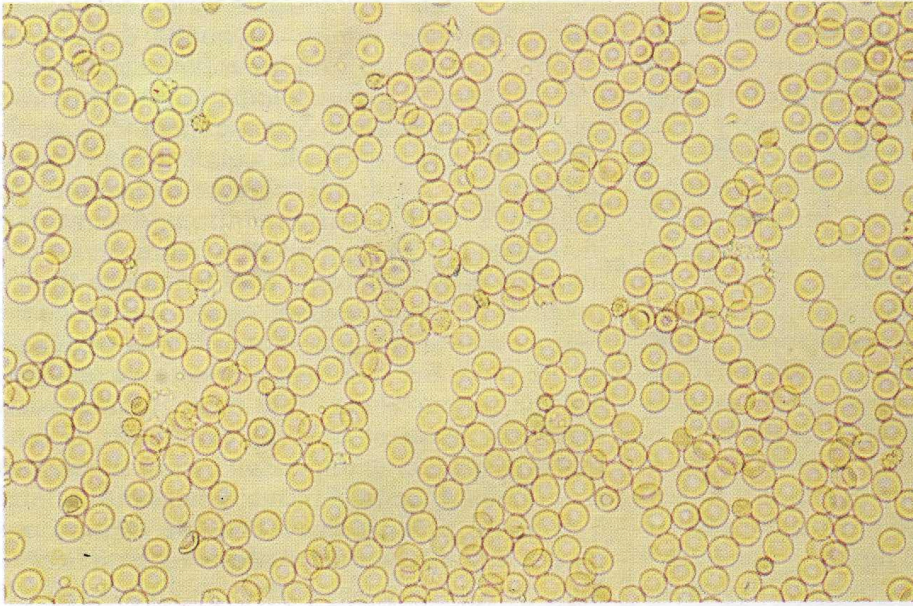


A livello di singola cellula, Ψ_g è trascurabile e pertanto:

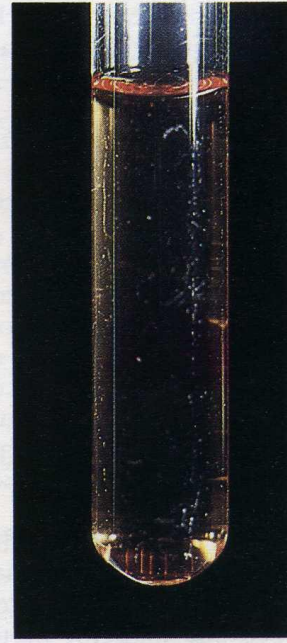
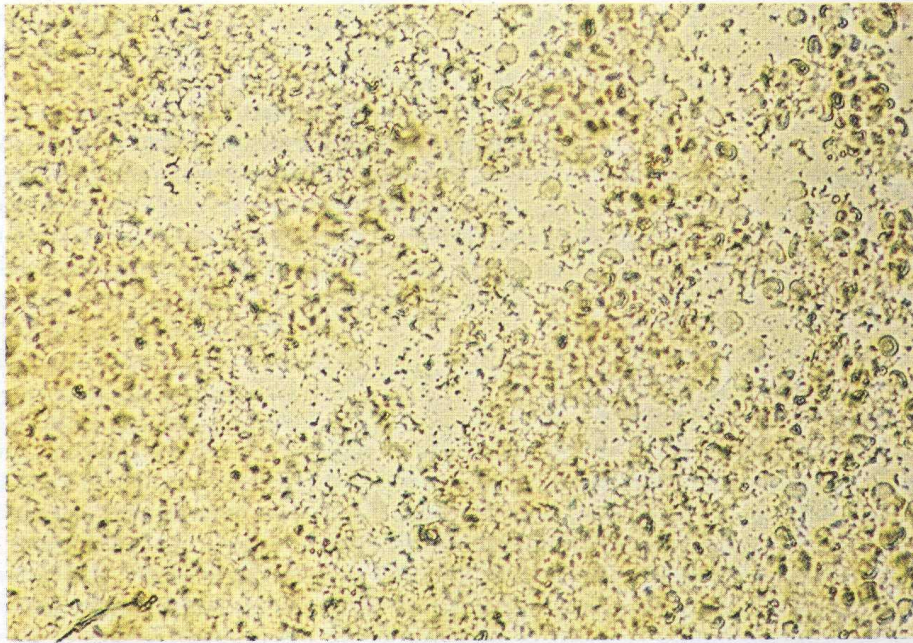
$$\Psi_{\text{cell}} = \Psi_p + \Psi_s = P - \pi$$

Tranne in casi particolari (es: pressione radicale), nelle piante $\Psi \leq 0$, cioè la sommatoria delle componenti del potenziale dell'acqua è pari a 0 o negativa

Da cosa sono determinati P e π a livello cellulare?



Soluzione isotonica

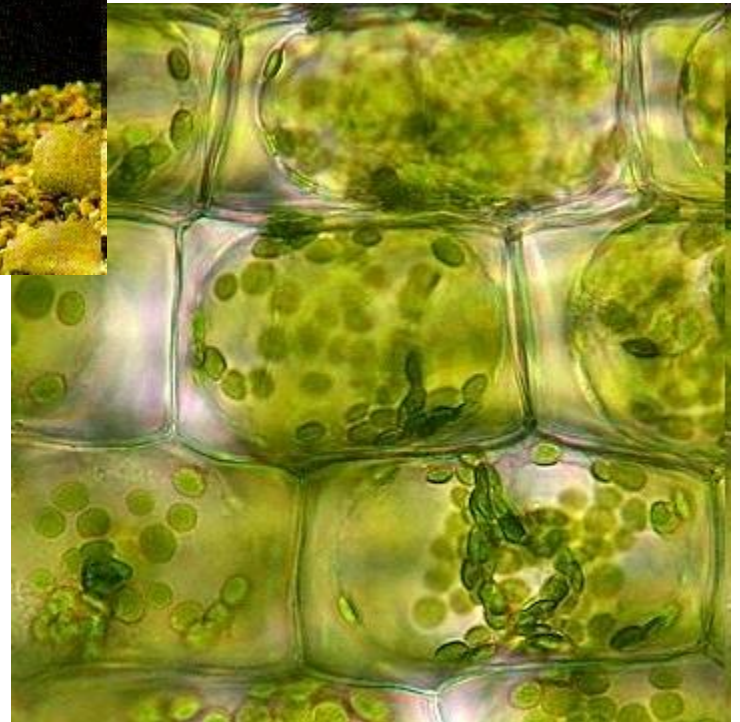


Acqua distillata

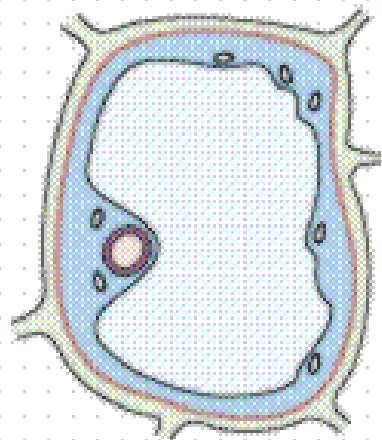
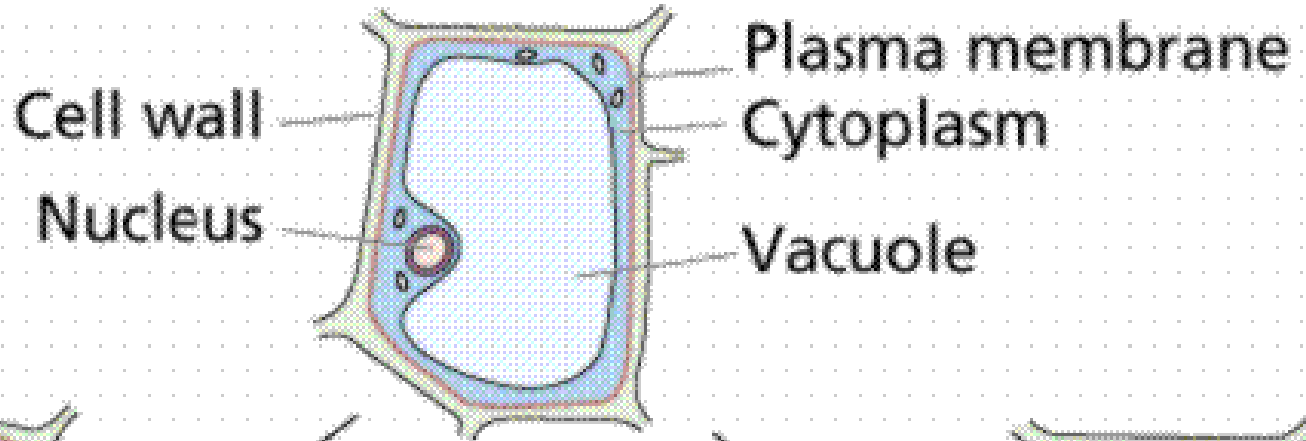
Cellule di foglia
di *Elodea canadensis*



Acqua distillata



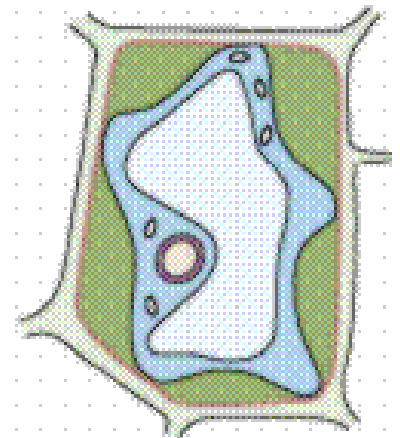
Soluzione di saccarosio al 20%



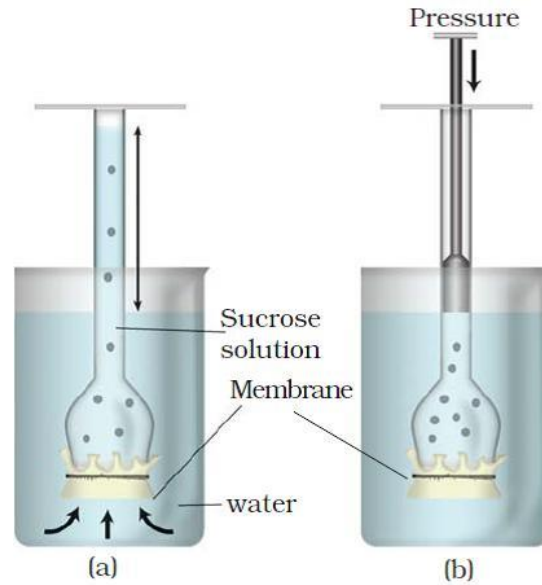
Plant cell placed in distilled water

Cell stiffens but generally retains shape

Plant cell placed in concentrated salt solution



Cell body shrinks and pulls away from cell wall



Cellula 'flaccida'

$$\Psi_p = 0 \text{ MPa}$$

$$\Psi_\pi = -1.5 \text{ MPa}$$

$$\Psi = -1.5 \text{ MPa}$$

Cellula turgida

$$\Psi_p = 1.4 \text{ MPa}$$

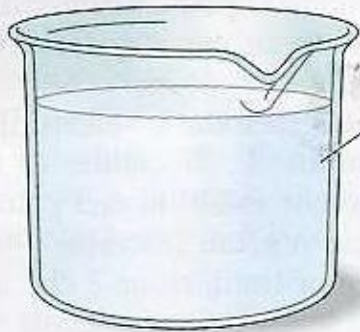
$$\Psi_\pi = -1.4 \text{ MPa}$$

$$\Psi = 0 \text{ MPa}$$



(Ψ_π è quello che abbiamo chiamato Ψ_s)

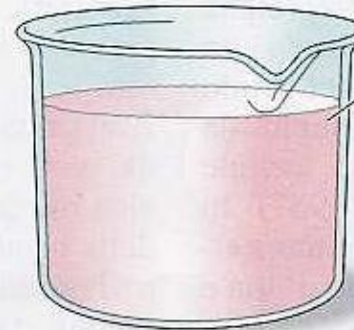
(A) Acqua pura



Acqua pura

$$\begin{aligned}\Psi_p &= 0 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= 0 \text{ MPa} \\ \Psi_w &= \Psi_p + \Psi_s \\ &= 0 \text{ MPa}\end{aligned}$$

(B) Soluzione contenente saccarosio 0,1 M



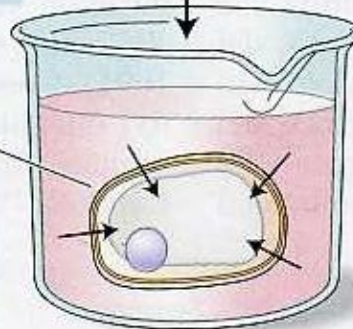
Soluzione di saccarosio 0,1 M

$$\begin{aligned}\Psi_p &= 0 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= -0.244 \text{ MPa} \\ \Psi_w &= \Psi_p + \Psi_s \\ &= 0 - 0.244 \text{ MPa} \\ &= -0.244 \text{ MPa}\end{aligned}$$

(C) Cellula flaccida immersa in una soluzione di saccarosio

Cellula flaccida

$$\begin{aligned}\Psi_p &= 0 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= -0.732 \text{ MPa} \\ \Psi_w &= -0.732 \text{ MPa}\end{aligned}$$



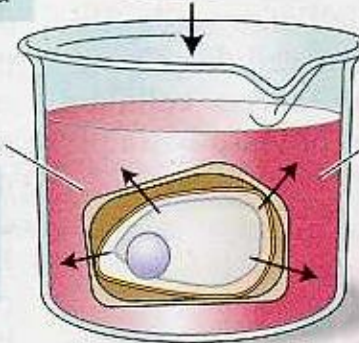
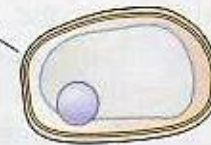
Cellula all'equilibrio

$$\begin{aligned}\Psi_w &= -0.244 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= -0.732 \text{ MPa} \\ \Psi_p &= \Psi_w - \Psi_s = 0.488 \text{ MPa}\end{aligned}$$

(D) Aumento della concentrazione di saccarosio

Cellula turgida

$$\begin{aligned}\Psi_p &= 0.488 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= -0.732 \text{ MPa} \\ \Psi_w &= -0.244 \text{ MPa}\end{aligned}$$



Soluzione di saccarosio 0,3 M

Cellula all'equilibrio

$$\begin{aligned}\Psi_w &= -0.732 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= -0.732 \text{ MPa} \\ \Psi_p &= \Psi_w - \Psi_s = 0 \text{ MPa}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_p &= 0 \text{ MPa} \\ \Psi_s &= -0.732 \text{ MPa} \\ \Psi_w &= -0.732 \text{ MPa}\end{aligned}$$