

Heterogene Gleichgewichte

Zeeck Kapitel 5

Heterogene Gleichgewichte

Definition: Ein *heterogenes Gleichgewicht* liegt vor, wenn sich ein Stoff auf zwei oder mehr Phasen verteilt und sich an dieser Verteilung nach einiger Zeit nichts mehr ändert.

Dabei laufen keine chemischen Reaktionen ab; d.h. man kann den Stoff aus jeder Phase unverändert zurückgewinnen

Heterogene Gleichgewichte im menschlichen Körper:
Stofftransport von einem Körperteil in einen anderen
(z.B. Verteilung von einem Stoff zwischen Blut und Gewebe)

Gesättigte Lösungen und Löslichkeit

Gesättigte Lösung: Man gibt so viel von einem festen Stoff A (z.B. NaCl) zu einer bestimmten Menge Lösungsmittel (z.B. Wasser), bis dieses kein A mehr aufnehmen kann.

An der Phasengrenzfläche fest - flüssig: *dynamisches Gleichgewicht*; d.h. ständig geht etwas von A in Lösung, während sich pro Zeiteinheit genauso viel A abscheidet

Gelöste Menge A bei gegebener Temperatur für ein bestimmtes Lösungsmittel charakteristisch. Angabe in mol/L oder in g/L. Sättigungskonzentration (= *Löslichkeit*) von NaCl in Wasser = 358 g/L bei 20 °C

Gesättigte Lösungen und Löslichkeit: Flüssig-Flüssig

Ist ein in Wasser zu lösender Stoff ebenfalls eine Flüssigkeit (z.B. Ether), so bilden sich nach Erreichen der Sättigung zwei flüssige *Phasen*:

Die untere ist Wasser, welches mit Ether gesättigt ist, die obere Ether, welcher mit Wasser gesättigt ist

Es gibt auch den Fall, dass sich zwei Flüssigkeiten vollständig miteinander mischen (z.B. Ethanol und Wasser). In diesem Fall bildet sich nur eine Phase.

Gesättigte Lösungen und Löslichkeit: Flüssig-Gas

Gase können ebenfalls von Flüssigkeiten aufgenommen (gelöst) werden. *Sättigung* ist erreicht, wenn das eingeleitete Gas vollständig durch das Lösungsmittel perlt.

Hier stellt sich an der Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig ein Gleichgewicht ein.

Die *Löslichkeit* ist ausser von der Temperatur vom Druck des Gases über dem Lösungsmittel abhängig.

In 1 L Wasser lösen sich bei 1013 hPa und 20 °C z.B. 27 mL (43,4 mg) O₂ oder 860 mL (1690 mg) CO₂

Gesättigte Lösungen und Löslichkeit

Die *Löslichkeit eines Gases* nimmt mit steigender Temperatur ab !

Löslichkeit eines Stoffes hängt ab von seiner Polarität, von der Polarität des Lösungsmittels und von der Temperatur.

Wasser als polares LM löst Stoffe, die selbst polar sind (z.B. Salze) oder die polare Gruppen enthalten (z.B. OH-Gruppen, NH₂-Gruppen, COOH-Gruppen).

Flüssiger Kohlenwasserstoff (z.B. Hexan) = *unpolar*,
löst nur unpolare Stoffe (z.B. Lipide) →

similia similibus solvuntur (Gleiches löst sich in Gleichem)

Gesättigte Lösungen und Löslichkeit

Statt *polar/unpolar* im Zusammenhang mit der Löslichkeit gebraucht man häufig auch die Begriffe **hydrophil / hydrophob** (griech. *hydor* = Wasser, *phil* = liebend, *phob* = abstossend)

Nimmt man die unpolaren Lipide (Fette) dagegen als Bezugspunkt, so ergeben sich die Begriffe **lipophil / lipophob**.

Viele für den Menschen lebenswichtige Substanzen sind wasserlöslich (hydrophil, polar), z.B. Glucose, Aminosäuren oder Stoffwechsel-Endprodukte wie Harnsäure, Harnstoff.

Relevanz: Arzneistoffe müssen ausreichend lipophil sein, müssen aber auch hydrophile Anteile aufweisen, weil sie nur über die Blutbahn an den Wirkungsort gelangen können.

Nernst'scher Verteilungssatz

Betrachten 2 Lösungsmittel, die sich nicht vollständig ineinander lösen, d.h. 2 Phasen bilden:

Oberphase/Unterphase, z.B. Hexan/Wasser, Diethylether/Wasser, Wasser/Chloroform

Bei Zugabe eines Stoffes, der in beiden Phasen löslich ist, ergibt sich ein Verteilungsgleichgewicht, welches gegeben ist durch den **Nernst'schen Verteilungssatz**:

$$\frac{[A(\textit{Oberphase})]}{[A(\textit{Unterphase})]} = K$$

K : Verteilungskoeffizient

$[A]$: Konz. des Stoffes
in mol/L

Henry-Dalton-Gesetz

In Analogie zu Nernst'schem Verteilungssatz kann man auch das Verteilungsverhalten eines Gases zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit beschreiben:

Henry-Dalton-Gesetz:

$$\frac{[A(\textit{Flüssigkeit})]}{p_A(\textit{Gasphase})} = K$$

K : Konstante

$[A]$: Konz. des Stoffes
in mol/L

p_A : Partialdruck des
Gases in bar

Relevanz: Tauchen.

Unter höherem Druck lösen sich Gase besser im Blut. Dies gilt auch für den nicht stoffwechselaktiven Stickstoff.

Wird der Aussendruck plötzlich erniedrigt, bilden die überschüssigen Gasanteile im Blut Bläschen. Da bereits wenige Gasblasen im Blut zum Tode führen (Gasembolie), müssen Taucher langsam an die Oberfläche zurückkehren.

Abhilfe: Ersatz des N_2 durch Helium, von dem sich nur wenig im Blut löst

Adsorption an Oberflächen

Gase oder Flüssigkeiten oder in Flüssigkeiten gelöste Stoffe werden an der Oberfläche mehr oder weniger stark festgehalten (adsorbiert). Den Festkörper nennt man *Adsorbens*.

Häufig finden *Kieselgel* oder *Aktivkohle* Verwendung.

Wie viel Fremdstoff ein Adsorbens aufnehmen kann, hängt ab von der Art des Adsorbens, der zu adsorbierenden Substanz und ggf. auch vom Lösungsmittel.

Weitere Faktoren:

Adsorption an Oberflächen

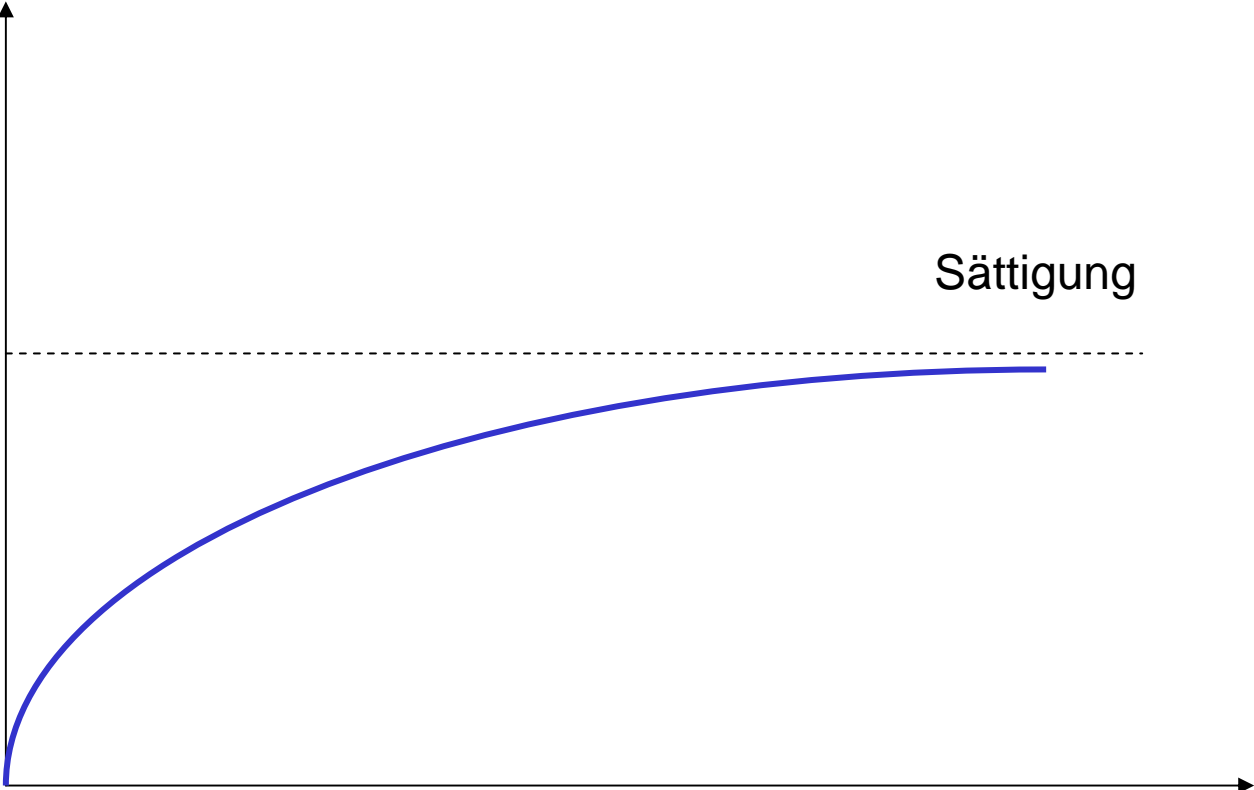
1. Grösse der Oberfläche: Je feiner das Adsorbens zermahlen, d. h. desto kleiner seine Korngrösse, desto mehr Substanz kann pro Gramm Adsorbens adsorbiert werden. *Poröse Materialien:* grosse Oberfläche, daher mehr Fremdstoff adsorbiert als durch Materialien mit glatten Oberflächen.

2. Konzentration der zu adsorbierenden Substanz: Innerhalb gewisser Grenzen wächst die adsorbierte Menge mit der Konzentration oder dem Partialdruck des Stoffes, dann Sättigung (Adsorptions-Isotherme)

3. Temperatur: Aufnahmefähigkeit für einen Stoff sinkt mit steigender Temperatur

Adsorptionsisotherme

Adsorbierte
Menge



Sättigung

P oder c

Gleichgewichte in Gegenwart von Membranen

Diffusion: Tropfen Tinte in Glas Wasser: erst Schlieren, dann gleichmässige Blaufärbung.

Beispiel für *einfache (freie)* Diffusion: Ausgleich von Konzentrationsunterschieden

Einfache Diffusion ist auch dann gegeben, wenn zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines Stoffs A durch Membran getrennt sind, welche für LM und A permeabel ist: Moleküle wandern von der konzentrierteren Lösung in die weniger konzentrierte Lösung

Gleichgewichtszustand: Konzentrationen ausgeglichen, in jeder Richtung diffundieren pro Zeiteinheit gleich viele Moleküle durch die Membran

Dialyse

Verwendet man eine Membran mit Porengrößen um 10 nm, so wird diese als *semipermeabel* (halbdurchlässig) bezeichnet, da kleine Moleküle oder Ionen einschliesslich des LM Wasser durch sie hindurch diffundieren können, grosse Moleküle wie Proteine jedoch nicht.

Verfahren heisst **Dialyse** und wird im Labor dazu benutzt, um aus einer wässrigen Lösung niedermolekulare Bestandteile von hochmolekularen Bestandteilen zu trennen.

Dialyse

Verfahren: man füllt Ausgangslösung in Beutel, der aus Dialysemembran besteht, und hängt ihn in reines LM.

Nach einiger Zeit sind die niedermolekularen Stoffe durch die Membran in die äussere Lösungsmittelphase, das *Dialysat*, diffundiert.

Die hochmolekularen Bestandteile verbleiben innerhalb des Beutels.

Anwendung: Dialysator für Blutwäsche

Relevanz: **Niere.**

Die Niere scheidet niedermolekulare Stoffe aus Stoffwechsel und überschüssiges Wasser als Urin aus. Über ein System aus *Filtration* und *Rückresorption* hält die Niere Volumen und Zusammensetzung der extrazellulären Flüssigkeit konstant. Dazu passiert das Blut tägl. etwa 300 mal die Niere, es entstehen ca. 150 L Primärharn, der auf 1 - 2 L reduziert wird.

Auch niedermolekulare Arzneistoffe oder Gifte verlassen direkt oder nach Transformation in der Leber den Körper über die Niere.

Bei Ausfall beider Nieren muss der Patient in bestimmten Abständen sein Blut mit Hilfe eines Dialysators „waschen“ lassen.

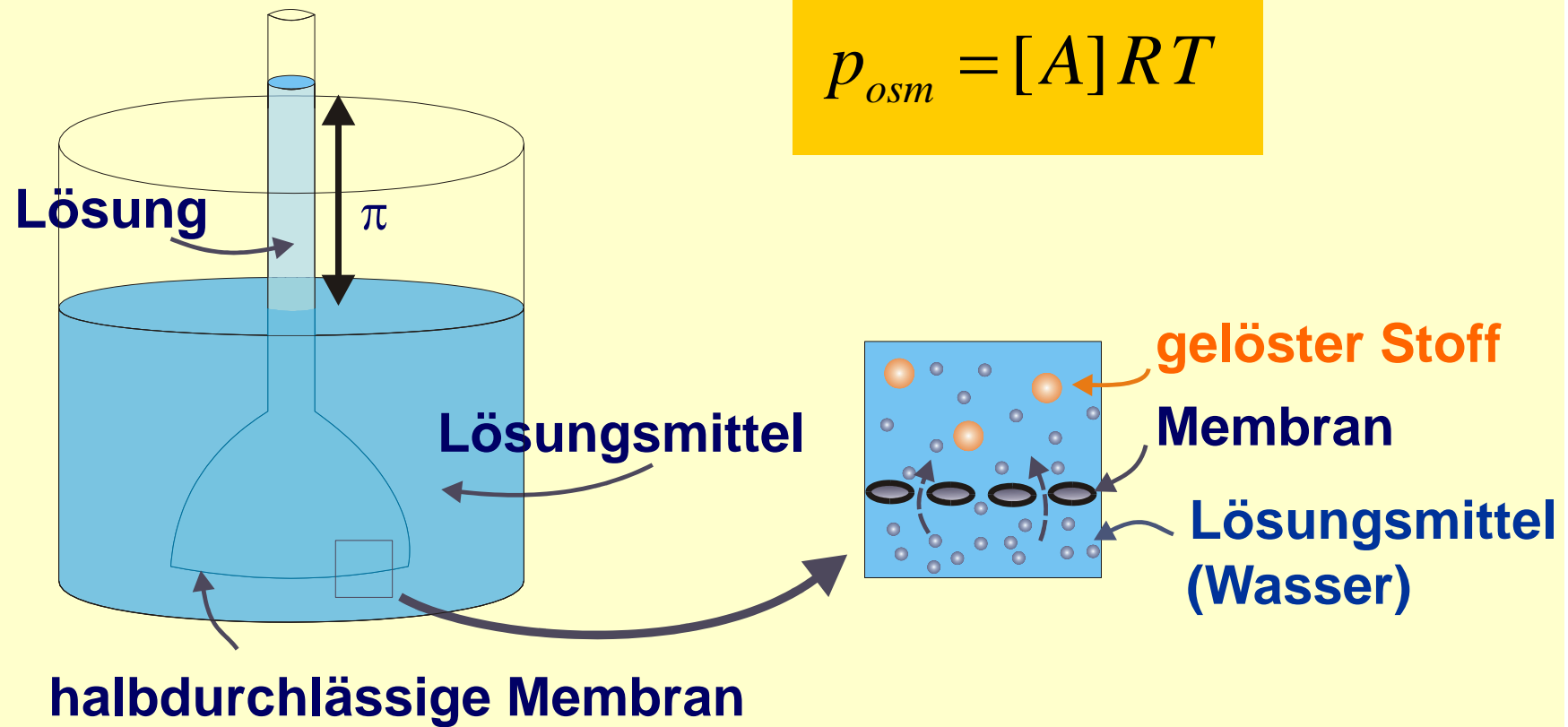
Osmose

Definition: Unter Osmose versteht man die Diffusion von Lösungsmittelmolekülen durch eine *semipermeable* Membran. Anders als bei Dialyse ist Membran nur noch durchlässig für LM, aber nicht mehr für gelöste Stoffe.

Lösung eines Stoffes über eine Membran in Kontakt mit reinem Lösungsmittel

Lösungsmittel diffundiert durch Membran in Lösung, wodurch der Druck in der Lösung steigt. Dies wirkt dem weiteren Hereinströmen von Lösungsmittel entgegen. Im Gleichgewichtszustand ist der Druck gegeben durch den osmotischen Druck π :

Osmose



Relevanz: hypertonisch, hypotonisch, isotonisch

Suspendiert man rote Blutkörperchen in Wasser, so ist dies im Vergleich zur Zelllösung *hypotonisch*: die Erythrozyten schwellen durch Aufnahme von Wasser bzw. platzen („Osmotischer Schock“). Suspendiert man sie dagegen in einer Lösung mit höherem osmotischen Druck als in der Zelle, d.h. in einer *hypertonischen* Lösung, so schrumpfen sie durch Abgabe von Wasser. Zur Aufrechterhaltung der normalen Funktion bedarf es einer *isotonischen* (=gleicher osmotischer Druck) Lösung in der Umgebung

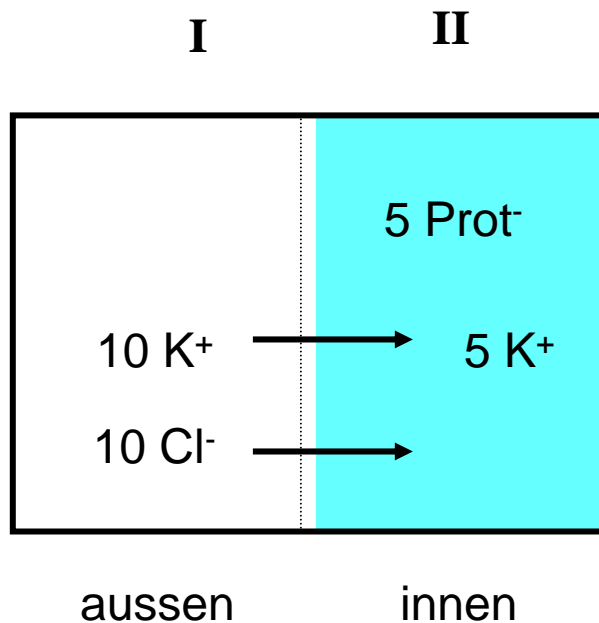
D.h. man darf Flüssigkeitsverluste beim Menschen nicht durch reines Wasser ausgleichen! Verwendung von z.B. einer physiologischen Kochsalzlösung (0,95 g NaCl/100 g Wasser)

Donnan Gleichgewichte

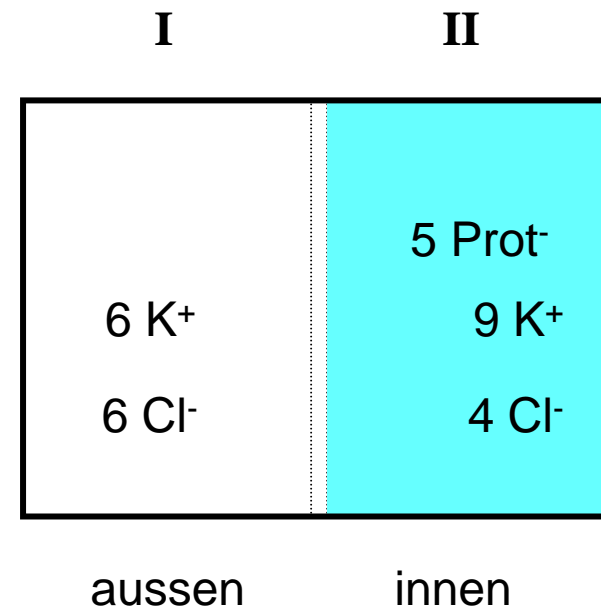
Sind an Verteilungsvorgängen an Membranen auch Ionen beteiligt, so muss neben der Tendenz zum *Konzentrationsausgleich* durch *Diffusion* auch die *Elektroneutralität* berücksichtigt werden.

Donnan Gleichgewichte

Beginn



Gleichgewicht



$$\text{Donnan-Gleichgewicht: } [K^+]_I \cdot [Cl^-]_I = [K^+]_{II} \cdot [Cl^-]_{II}$$

Prinzip der Elektroneutralität: jede der beiden Teilräume für sich elektrisch neutral

Relevanz: Nervenreizleitung

Na⁺/K⁺ Kanäle