

G. Adam P. Läger G. Stark

Physikalische Chemie und Biophysik

Dritte Auflage

Mit 271 Abbildungen



Springer

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen der thermodynamischen Beschreibung makroskopischer Systeme	1
1.1	Thermodynamische Grundbegriffe	1
1.1.1	Thermodynamische Systeme, Zustandsvariable	2
1.1.1.1	Mindestgröße makroskopischer Systeme	2
1.1.1.2	Terminologie in der Thermodynamik	4
1.1.2	Stoffmengenangaben	6
1.1.2.1	Masse, Teilchenzahl, Stoffmenge	6
1.1.2.2	Konzentrationen	8
1.1.3	Temperatur, Thermometer	9
1.1.4	Größengleichungen, Einheiten	12
1.2	Zustandsgleichungen	15
1.2.1	Mechanisch-thermische Zustandsfunktionen, Materialkoeffizienten	15
1.2.2	Zustandsgleichungen für Gase und Flüssigkeiten: Phänomenologische Beschreibung	17
1.2.2.1	Gase bei niedrigen Drucken, Zustandsgleichung idealer Gase	17
1.2.2.2	Experimentelle Ergebnisse für Gase bei höheren Drucken/ tieferen Temperaturen	19
1.2.2.3	Zustandsgleichung für reale Gase nach Van der Waals	22
1.2.2.4	Virialform der Zustandsgleichung für reale Gase	26
1.2.2.5	Theorem der Übereinstimmenden Zustände	27
1.2.3	Molekulare Erklärung der Zustandsgleichungen für Gase und Flüssigkeiten	29
1.2.3.1	Statistische Deutung der Zustandsgleichung idealer Gase	29
1.2.3.2	Molekulare Interpretation der Abweichungen vom Verhalten idealer Gase	32
1.2.4	Zustandsgleichungen für kondensierte Phasen	36
2	Hauptsätze der Thermodynamik	39
2.1	Energetische Beschreibung von Zustandsänderungen	39
2.1.1	Grundlagen der Energetik	39

2.1.1.1	Arbeit	40
2.1.1.2	I. Hauptsatz der Thermodynamik, Innere Energie	43
2.1.1.3	Zustandsänderungen, Zustandsfunktionen	45
2.1.2	Beschreibung von Änderungen des Energiezustandes in den Zustandsvariablen V und T	47
2.1.2.1	Wärmekapazität C_V : Gase, kristalline Festkörper	47
2.1.2.2	Volumenabhängigkeit der Inneren Energie von Gasen	50
2.1.2.3	Adiabatische Volumenänderung eines idealen Gases	52
2.1.3	Beschreibung von Änderungen des Energiezustandes in den Zustandsvariablen P und T	52
2.1.3.1	Einführung der Enthalpie	52
2.1.3.2	Kalorimetrie von Systemen ohne Änderung der Stoffmengen bei konstantem Druck	54
2.1.3.3	Kalorimetrische Ermittlung von Standardreaktionsenthalpien und Standardbildungsenthalpien	59
2.2	Beschreibung der Richtung von thermodynamischen Zustands- änderungen	62
2.2.1	II. Hauptsatz der Thermodynamik: Systemtheorie	63
2.2.1.1	Formulierung des II. Hauptsatzes: Entropie	63
2.2.1.2	Thermodynamische Wirkungsgrade von Wärmekraftmaschinen	64
2.2.1.3	Temperaturausgleich zwischen zwei Teilsystemen	68
2.2.2	Praktische Ermittlung der Entropieänderungen von Stoffen ...	69
2.2.2.1	Zusammenhang zwischen Entropie und Wärmekapazität	69
2.2.2.2	Berechnung von „absoluten“ Entropien und Reaktionsentropien aus kalorimetrischen Daten	71
2.2.2.3	Entropieänderung bei isothermer, reversibler Volumenänderung	72
2.2.3	Anmerkungen zur statistischen Deutung der Entropie	73
2.2.3.1	Qualitative molekulare Deutung der Entropie	73
2.2.3.2	Molekular-statistische Berechnung der Entropieänderung bei reversibler isothermer Kompression eines idealen Gases	73
2.2.3.3	Nullpunksentropie von Kristallen mit eingefrorener Fehlordnung	75
2.3	Zur Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik auf biologische Systeme	76
3	Thermodynamische Potentiale und Gleichgewichte	81
3.1	Thermodynamische Potentiale, Fundamentalgleichungen	81
3.1.1	Freie Enthalpie, Gibbssche Fundamentalgleichung	81
3.1.2	Praktische Ermittlung von molaren Freien Enthalpien für Einstoffsysteme	84

3.1.3	Freie Reaktionsenthalpie, Freie Bildungsenthalpie	86
3.1.4	Weitere thermodynamische Potentiale und Fundamentalgleichungen	89
3.2	Thermodynamische Gleichgewichte, Phasengleichgewichte von Einstoffsystemen	90
3.2.1	Gleichgewichtsbedingungen, Reversible Arbeit	90
3.2.2	Zweiphasengleichgewichte in Einstoffsystemen	94
3.2.2.1	Experimentelle Befunde zu Phasengleichgewichten	94
3.2.2.2	Verlauf der thermodynamischen Funktionen bei der Phasenumwandlung	96
3.2.2.3	Die wechselseitige Abhängigkeit der Koexistenzparameter T und P : Clausius-Clapeyron-Gleichung	100
4	Mehrkomponentensysteme	105
4.1	Partielle molare Größen	105
4.1.1	Partielles Molvolumen \bar{V}_i	105
4.1.2	Weitere partielle molare Größen	107
4.1.3	Chemisches Potential μ_i	107
4.2	Erweiterung der Hauptsätze der Thermodynamik für offene Systeme und Systeme mit chemischen Reaktionen	108
4.3	Chemisches Potential eines idealen Gases	109
4.4	Eigenschaften von Lösungen	110
4.4.1	Chemisches Potential einer ideal verdünnten Lösung	110
4.4.2	Aktivität, Aktivitätskoeffizient	111
4.4.3	Verteilungsgleichgewicht	111
4.4.4	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	114
4.4.5	Dampfdruckerniedrigung	116
4.4.6	Chemisches Potential des Lösungsmittels in der Lösung	118
4.4.7	Osmotische Erscheinungen	118
4.4.8	Wasserpotential ψ und Wasserhaushalt von Pflanzen	124
4.4.9	Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung	126
4.5	Phasengleichgewichte	128
4.5.1	Phasenregel	128
4.5.2	Phasengleichgewichte einfacher Zweikomponentensysteme	129
5	Chemische Gleichgewichte	134
5.1	Massenwirkungsgesetz und Energetik chemischer Reaktionen ..	134
5.1.1	Grundlagen	134
5.1.2	Bedeutung der Standardänderung ΔG^0 der Freien Enthalpie ..	138
5.1.3	Gekoppelte Reaktionen	139

5.1.4	Enthalpie- und Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen; exotherme und endotherme (entropiegetriebene) Reaktionen	140
5.1.5	Maximale Reaktionsarbeit	141
5.1.6	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	143
5.2	Löslichkeitsprodukt	143
5.3	Säure-Base-Gleichgewichte	145
5.3.1	Einleitung	145
5.3.2	Protolyse und Hydrolyse	146
5.3.3	Ionenprodukt des Wassers	147
5.3.4	pH-Skala	148
5.3.5	pK-Wert von Säuren, Henderson-Hasselbalch-Gleichung	149
5.3.6	Bestimmung von pK-Werten durch Titration	150
5.3.7	Puffer	152
5.3.8	pH-Indikatoren	153
5.3.9	Protolytische Gleichgewichte von Aminosäuren	154
6	Elektrochemie	157
6.1	Elektrolytische Leitung	157
6.1.1	Grundbegriffe, Gesetz von Faraday	157
6.1.2	Theorie der Ionenwanderung im elektrischen Feld, Ionenbeweglichkeit und Äquivalentleitfähigkeit	158
6.1.3	Interionische Wechselwirkung	161
6.1.4	Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenradius	162
6.1.5	Überführungszahlen	163
6.2	Redoxprozesse	164
6.2.1	Problemstellung und Definitionen	164
6.2.2	Redoxreaktionen an Metallelektroden	164
6.2.3	Elektromotorische Kraft E	166
6.2.4	Redoxpotential, Nernst-Gleichung	167
6.2.5	Redoxpotential und Freie Enthalpie	170
6.2.6	pH-abhängige Redoxreaktionen	170
6.2.7	Bedeutung des Redoxpotentials, biologische Redoxsysteme	171
6.3	Ionengleichgewichte an Elektroden	172
6.3.1	Vorgänge an der Elektrodenoberfläche	172
6.3.2	Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft E und Ionenkonzentration c	173
6.3.3	Konzentrationsketten	174
6.3.4	Referenzelektroden	175
6.3.5	Glaselektrode	177
6.4	Ionengleichgewichte an Membranen	179
6.4.1	Ionenselektive Membranen	179

6.4.2	Elektrochemisches Potential; Membranpotential unter Gleichgewichtsbedingungen	181
6.4.3	Donnan-Gleichgewicht	182
6.4.4	Kolloidosmotischer Druck	184
7	Grenzflächenerscheinungen	187
7.1	Kapillarität	187
7.1.1	Oberflächenspannung von Flüssigkeiten	188
7.1.2	Kontaktwinkel	191
7.1.3	Thermodynamische Beschreibung von Grenzflächensystemen ..	196
7.1.4	Freie Enthalpie der Adhäsion und Kontaktwinkel	199
7.1.5	Kapillarwirkung	203
7.2	Adsorption an Grenzflächen	205
7.2.1	Experimentelle Methoden, Spreitungsdruck	205
7.2.2	Phänomene an Systemen stark grenzflächenaktiver Verbindungen in wäßriger Phase	208
7.2.3	Thermodynamische Beschreibung der Adsorption an Grenzflächen	211
7.2.4	Anwendungen und Sonderfälle der Gibbsschen Adsorptionsgleichung	215
7.3	Monomolekulare und bimolekulare Lipidschichten	218
7.3.1	Lipidmonoschichten	218
7.3.2	Phaseneigenschaften von Lipiddoppelschichten	223
8	Transporterscheinungen in kontinuierlichen Systemen	232
8.1	Viskosität	232
8.1.1	Definition, Einheiten und Zahlenwerte der Viskosität	232
8.1.2	Viskoses Fließen in einer Kapillare	234
8.1.3	Viskosität von makromolekularen Lösungen	236
8.1.4	Reibungskoeffizient	238
8.1.5	Brownsche Molekularbewegung und Reibungskoeffizient	240
8.2	Diffusion	242
8.2.1	Diffusion und Brownsche Molekularbewegung	242
8.2.2	Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes	245
8.2.3	Zeitabhängigkeit der Diffusion in einem einfachen Fall	247
8.2.4	2. Ficksches Gesetz, Diffusion in freier Lösung	249
8.3	Sedimentation	252
8.3.1	Sedimentation im Schwerfeld der Erde	253
8.3.2	Physikalische Grundlagen der Sedimentation im Zentrifugalfeld	254

8.3.3	Differentielle Zentrifugation zur Präparation von zellulären Partikelfractionen	256
8.3.4	Analyse der Sedimentationsgeschwindigkeit von Makromolekülen im homogenen Suspensionsmedium, Molmasse	258
8.3.5	Gleichgewichtszentrifugation der makromolekularen Komponente im homogenen Suspensionsmedium	262
8.3.6	Zentrifugation im Dichtegradienten	264
8.3.6.1	Sedimentationsgeschwindigkeit im Dichtegradienten, Zonensedimentation	265
8.3.6.2	Isopyknische Zentrifugation	267
8.4	Diffusion von Ionen	270
8.4.1	Nernst-Planck-Gleichung	270
8.4.2	Diffusionspotential	272
8.5	Elektrisch geladene Grenzflächen und Elektrophorese	275
8.5.1	Elektrisches Potential in der Nähe einer geladenen Wand	275
8.5.2	Ionenstärke	276
8.5.3	Verteilung von Molekülen in einem äußeren Kraftfeld (Boltzmann-Verteilung)	277
8.5.4	Ionenkonzentrationen in der Nähe einer geladenen Wand	278
8.5.5	Zusammenhang zwischen Flächenladungsdichte und Grenzflächenpotential	279
8.5.6	Elektrophorese	282
9	Biologische Membranen	288
9.1	Membranstruktur	288
9.1.1	Chemische Bausteine, Anordnung in der Membran	288
9.1.2	Hydrophobe Wechselwirkung	290
9.2	Eigenschaften der Plasmamembran	293
9.2.1	Geometrische Dimensionen	293
9.2.2	Elektrischer Widerstand	294
9.2.3	Elektrische Kapazität	294
9.2.4	Membranfluidität	297
9.3	Transport durch Membranen	299
9.3.1	Permeabilitätskoeffizient	299
9.3.2	Transport lipidlöslicher Substanzen	301
9.3.3	Unidirektionale Flüsse, Flußmessungen mit Isotopen	303
9.3.4	Flußkopplung	305
9.3.5	Osmotische Erscheinungen an nicht-semipermeablen Membranen, Staverman-Gleichungen	307
9.3.6	Carriertransport	311
9.3.7	Transport durch Kanäle	316

9.3.8	Aktiver Transport	318
9.3.8.1	Primärer und sekundärer aktiver Transport	319
9.3.8.2	Cotransport von Na^+ und organischen Substraten	321
9.3.8.3	Die Natrium-Kalium-Pumpe	322
9.3.8.4	Chemiosmotische Theorie der oxidativen Phosphorylierung und Photophosphorylierung	326
9.3.9	Membranpotentiale, Goldman-Gleichung	328
9.4	Elektrisch erregbare Membranen	333
9.4.1	Ruhepotential der Axonmembran	334
9.4.2	Aktionspotentiale	334
9.4.3	Kabeigenschaften des Axons	335
9.4.4	Schwellenwertverhalten des Aktionspotentials	337
9.4.5	Ionenströme bei der Nervenregung	338
9.4.6	Umkehrpotential	341
9.4.7	Flußmessungen mit Isotopen	342
9.4.8	Natrium- und Kaliumkanäle in der Nervenmembran	343
9.4.9	Mechanismus des Erregungsvorganges	343
9.4.10	Das Aktionspotential	345
9.4.11	Spannungsabhängige Steuerung von Ionenkanälen; Torströme ..	347
9.4.12	Formale Beschreibung der Erregungsvorgänge; die Hodgkin-Huxley-Gleichungen	349
9.5	Messung von Einzelkanal-Strömen mit der Saugpipetten-Technik	351
9.5.1	Einzelkanalexperimente am Natrium-Kanal der Nervenmembran	353
10	Kinetik	358
10.1	Empirische Beschreibung und Deutung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	359
10.1.1	Zur Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	360
10.1.2	Molekularität und Reaktionsordnung	361
10.1.3	Kinetische Gleichungen mit Rückreaktion	365
10.1.4	Integration kinetischer Gleichungen	366
10.1.4.1	Reaktionen 1. Ordnung	367
10.1.4.2	Reaktionen 2. Ordnung	371
10.1.4.3	Monomolekulare Reaktion mit Rückreaktion	375
10.1.5	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	378
10.2	Kompartiment-Analyse	381
10.3	Populationsdynamik	387
10.4	Physikalische Interpretation der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	390
10.4.1	Stoßtheorie	390

10.4.2	Die Theorie des Übergangszustandes	394
10.4.3	Diffusionskontrollierte Reaktionen in Lösungen	397
10.5	Praktische Durchführung kinetischer Untersuchungen	400
10.5.1	Konzentrationsmessungen	401
10.5.2	Mischmethoden	404
10.5.3	Relaxationsverfahren	406
10.6	Vereinfachte Behandlung mehrstufiger Reaktionen: Der quasi-stationäre Zustand	416
10.7	Enzymkinetik	420
10.7.1	Einführung	420
10.7.2	Enzymkinetik im quasi-stationären Bereich	423
10.7.3	Mechanismen der Enzymhemmung	429
10.7.4	Mehrfachbindung und die Regulation biologischer Aktivität ..	433
10.7.4.1	Mehrfachbindung	434
10.7.4.2	Messung und Auswertung der Ligandenbindung an Proteine ..	439
10.7.4.3	Zur biologischen Bedeutung sigmoider Bindungskurven	441
10.8	Mikroskopische und makroskopische Gleichgewichtskonstanten und das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts	444
11	Strahlenbiophysik und Strahlenbiologie	451
11.1	Energiereiche Strahlung	451
11.1.1	Elektromagnetische Strahlung und Atomstruktur	451
11.1.2	Atomkerne und Strahlung	455
11.2	Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie	465
11.2.1	Korpuskularstrahlung geladener Teilchen	466
11.2.2	Elektromagnetische Strahlung	467
11.2.2.1	Sichtbares Licht	467
11.2.2.2	Röntgen- und Gammastrahlen	471
11.2.3	Neutronen	474
11.3	Strahlungsmessung	475
11.3.1	Meßgrößen und Einheiten	475
11.3.2	Meßverfahren	477
11.4	Zur Anwendung radioaktiver Isotope	479
11.5	Strahlendosimetrie	481
11.5.1	Die Energiedosis D_E	482
11.5.2	Die Ionendosis D_I und ihre Beziehung zur Energiedosis D_E ...	482
11.6	Biologische Wirkungen energiereicher Strahlung	485
11.6.1	Molekulare und zelluläre Wirkungen	486
11.6.2	Das Konzept der Äquivalentdosis	494

11.6.3	Die Wirkung auf den Menschen	497
11.6.3.1	Das akute Strahlensyndrom	497
11.6.3.2	Späte Wirkungen und Nachkommenschaft	498
11.7	Die gegenwärtige Strahlenexposition des Menschen	503
	Lösungen der Übungsaufgaben	510
	Sachverzeichnis	517
	Chemische Elemente – Alphabetische Übersicht	528
	Physikalische Einheiten und Periodisches System der Elemente (auf den Innen- und den gegenüberliegenden Seiten des Umschlages)	