

G. Adam P. Läuger G. Stark

# Physikalische Chemie und Biophysik

Dritte Auflage

Mit 271 Abbildungen



Springer

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen der thermodynamischen Beschreibung makroskopischer Systeme</b>	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
<b>2</b>	<b>Hauptsätze der Thermodynamik</b>	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 Zustandsänderungen .....	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	Nullpunktsentropie von Kristallen mit eingefrorener Fehlordnung .....	75
2.3	Zur Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik auf biologische Systeme .....	76
<b>3</b>	<b>Thermodynamische Potentiale und Gleichgewichte .....</b>	<b>81</b>
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

	Inhaltsverzeichnis	IX
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
<b>4</b>	<b>Mehrkomponentensysteme</b> .....	<b>105</b>
4.1	Partielle molare Größen .....	105
4.1.1	Partielles Molvolumen $\tilde{V}_i$ .....	105
4.1.2	Weitere partielle molare Größen .....	107
4.1.3	Chemisches Potential $\mu_i$ .....	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 $\psi$ und Wasserhaushalt von Pflanzen .....	124
4.4.9	Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung .....	126
4.5	Phasengleichgewichte .....	128
4.5.1	Phasenregel .....	128
4.5.2	Phasengleichgewichte einfacher Zweikomponentensysteme .....	129
<b>5</b>	<b>Chemische Gleichgewichte</b> .....	<b>134</b>
5.1	Massenwirkungsgesetz und Energetik chemischer Reaktionen ..	134
5.1.1	Grundlagen .....	134
5.1.2	Bedeutung der Standardänderung $\Delta G^0$ 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	Protopolyse 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	Protopolytische Gleichgewichte von Aminosäuren	154
<b>6</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>157</b>
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 Metallektroden	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
<b>7</b>	<b>Grenzflächenerscheinungen .....</b>	<b>187</b>
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
<b>8</b>	<b>Transporterscheinungen in kontinuierlichen Systemen .....</b>	<b>232</b>
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 Schwerkfeld der Erde .....	253
8.3.2	Physikalische Grundlagen der Sedimentation im Zentrifugalfeld .....	254

8.3.3	Differentielle Zentrifugation zur Präparation von zellulären Partikelfraktionen .....	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
<b>9</b>	<b>Biologische Membranen .....</b>	<b>288</b>
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 $\text{Na}^+$ 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	Kabeleigenschaften des Axons .....	335
9.4.4	Schwellenwertverhalten des Aktionspotentials .....	337
9.4.5	Ionenströme bei der Nervenerregung .....	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	<b>Kinetik .....</b>	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
<b>11</b>	<b>Strahlenbiophysik und Strahlenbiologie .....</b>	<b>451</b>
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
	<b>Lösungen der Übungsaufgaben .....</b>	<b>510</b>
	<b>Sachverzeichnis .....</b>	<b>517</b>
	<b>Chemische Elemente – Alphabetische Übersicht .....</b>	<b>528</b>
	<b>Physikalische Einheiten und Periodisches System der Elemente</b> (auf den Innen- und den gegenüberliegenden Seiten des Umschlages)	