

# Inhaltsverzeichnis

1. Thermodynamische Grundbegriffe .....	1
1.1 Thermodynamische Systeme, Zustandsvariablen .....	2
1.2 Masse, Teilchenzahl, Stoffmenge .....	5
1.3 Temperatur, Thermometer .....	6
1.4 Größengleichungen, Einheiten .....	8
1.5 Zustandsgleichungen .....	11
1.6 Zustandsgleichung idealer Gase .....	12
1.7 Zur statistischen Deutung der Zustandsgleichung idealer Gase .....	15
1.8 Zustandsgleichungen für reale Gase, Flüssigkeiten und Festkörper .....	18
2. Hauptsätze der Thermodynamik .....	29
2.1 Energetische Beschreibung von Zustandsänderungen .....	30
2.1.1 Arbeit .....	30
2.1.2 I. Hauptsatz der Thermodynamik, Innere Energie .....	33
2.1.3 Wärmekapazität $c_V$ : Gase, kristalline Festkörper .....	35
2.1.4 Enthalpie, Kalorimetrie .....	38
2.1.5 Kalorische Eigenschaften der Gase .....	42
2.1.6 Zustandsänderungen, Zustandsvariablen, Zustandsfunktionen .....	44
2.2 Beschreibung der Richtung von thermodynamischen Zustandsänderungen .....	47
2.2.1 II. Hauptsatz der Thermodynamik, Entropie .....	48
2.2.2 Temperatúrausgleich zwischen zwei Teilsystemen .....	49
2.2.3 Zusammenhang zwischen Entropie und Wärmekapazität .....	51
2.2.4 Beispiele zur praktischen Berechnung von Entropieänderungen .....	53
2.2.5 Anmerkungen zur statistischen Deutung der Entropie .....	54
2.3 Zur Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik auf biologische Systeme .....	57
3. Thermodynamische Potentiale und Gleichgewichte .....	63
3.1 Thermodynamische Potentiale, Freie Enthalpie .....	64
3.2 Gleichgewichtsbedingungen, Reversible Arbeit .....	69
3.3 Bedingungen für Phasengleichgewicht in Einstoffsystemen .....	73

3.4	Thermodynamische Beschreibung der Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperaturen: Clausius-Clapeyron-Gleichung .....	79
4.	Mehrkomponentensysteme .....	85
4.1	Konzentrationsvariablen .....	85
4.2	Partielle molare Größen .....	86
4.2.1	Partielles Molvolumen $\bar{V}$ .....	86
4.2.2	Weitere partielle molare Größen .....	88
4.2.3	Chemisches Potential $\mu_i$ .....	88
4.3	Erweiterung der Hauptsätze der Thermodynamik für offene Systeme und Systeme mit chemischen Reaktionen .....	89
4.4	Chemisches Potential eines idealen Gases .....	91
4.5	Eigenschaften von Lösungen .....	92
4.5.1	Chemisches Potential einer ideal verdünnten Lösung ...	92
4.5.2	Aktivität, Aktivitätskoeffizient .....	93
4.5.3	Verteilungsgleichgewicht .....	94
4.5.4	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten .....	98
4.5.5	Dampfdruckerniedrigung .....	99
4.5.6	Chemisches Potential des Lösungsmittels in der Lösung	101
4.5.7	Osmotische Erscheinungen .....	102
4.5.8	Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung ....	109
4.6	Phasengleichgewichte .....	110
4.6.1	Phasenregel .....	111
4.6.2	Phasengleichgewichte einfacher Zweikomponentensysteme	112
5.	Chemische Gleichgewichte .....	118
5.1	Massenwirkungsgesetz und Energetik chemischer Reaktionen .....	118
5.1.1	Grundlagen .....	118
5.1.2	Bedeutung der Standardänderung $\Delta G_0$ der Freien Enthalpie	123
5.1.3	Gekoppelte Reaktionen .....	124
5.1.4	Enthalpie- und Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen; exotherme und endotherme (entropiegetriebene) Reaktionen .....	125
5.1.5	Maximale Reaktionsarbeit .....	127
5.1.6	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ..	128
5.2	Löslichkeitsprodukt .....	129
5.3	Säure-Base-Gleichgewichte .....	131
5.3.1	Einleitung .....	131
5.3.2	Protolyse und Hydrolyse .....	132
5.3.3	Ionenprodukt des Wassers .....	133
5.3.4	pH-Skala .....	134
5.3.5	pK-Wert von Säuren, Henderson-Hasselbalch-Gleichung ..	135
5.3.6	Bestimmung von pK-Werten durch Titration .....	137
5.3.7	Puffer .....	139
5.3.8	pH-Indikatoren .....	140
5.3.9	Protolytische Gleichgewichte von Aminosäuren .....	141
6.	Elektrochemie .....	145
6.1	Elektrolytische Leitung .....	145
6.1.1	Grundbegriffe, Gesetz von Faraday .....	145
6.1.2	Theorie der Ionenwanderung im elektrischen Feld, Ionenbeweglichkeit und Äquivalentleitfähigkeit .....	147
6.1.3	Interionische Wechselwirkung .....	150

6.1.4	Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Ionenradius	151
6.1.5	Überführungszahlen .....	152
6.2	Redoxprozesse .....	153
6.2.1	Problemstellung und Definitionen .....	153
6.2.2	Redoxreaktionen an Metallelektroden .....	153
6.2.3	Elektromotorische Kraft .....	156
6.2.4	Redoxpotential, Nernst-Gleichung .....	156
6.2.5	Redoxpotential und Freie Enthalpie .....	160
6.2.6	pH-abhängige Redoxreaktionen .....	160
6.2.7	Bedeutung des Redoxpotentials, biologische Redox- systeme .....	161
6.3	Ionengleichgewichte an Elektroden .....	162
6.3.1	Vorgänge an der Elektrodenoberfläche .....	162
6.3.2	Zusammenhang zwischen elektromotorischer Kraft und Ionenkonzentration .....	164
6.3.3	Konzentrationsketten .....	165
6.3.4	Referenzelektroden .....	166
6.3.5	Glaselektrode .....	168
6.4	Ionengleichgewichte an Membranen .....	170
6.4.1	Ionenselektive Membranen .....	170
6.4.2	Elektrochemisches Potential; Membranpotential unter Gleichgewichtsbedingungen .....	172
6.4.3	Donnan-Gleichgewicht .....	173
6.4.4	Kolloidosmotischer Druck .....	176
7.	Grenzflächenerscheinungen .....	180
7.1	Oberflächenspannung von Flüssigkeiten .....	181
7.2	Kontaktwinkel .....	184
7.3	Kapillarwirkung .....	187
7.4	Adsorption an Grenzflächen .....	189
7.5	Thermodynamische Behandlung von Grenzflächen .....	192
7.6	Thermodynamische Beschreibung der Adsorption an Grenz- flächen .....	194
7.7	Anwendungen und Sonderfälle der Gibbsschen Adsorptions- gleichung .....	198
7.8	Unlösliche Monoschichten und Lipiddoppelschichten ....	201
8.	Transporterscheinungen in kontinuierlichen Systemen .....	212
8.1	Viskosität .....	212
8.1.1	Definition, Einheiten und Zahlenwerte der Viskosität ..	212
8.1.2	Viskoses Fließen in einer Kapillare .....	214
8.1.3	Viskosität von makromolekularen Lösungen .....	217
8.1.4	Reibungskoeffizient .....	219
8.2	Diffusion .....	221
8.2.1	Brownsche Bewegung und Reibungskoeffizient .....	221
8.2.2	Diffusion und Brownsche Molekularbewegung .....	223
8.2.3	Anwendung des 1. Fickschen Gesetzes .....	226
8.2.4	Zeitabhängigkeit der Diffusion, 2. Ficksches Gesetz ..	229
8.3	Sedimentation .....	233
8.3.1	Sedimentation im Schwerfeld der Erde .....	233
8.3.2	Sedimentationsgeschwindigkeit im Zentrifugalfeld (Ultrazentrifuge) .....	235
8.3.3	Zentrifugationszeiten von relativ großen Zellpartikeln	236

8.3.4	Zentrifugation von relativ kleinen Teilchen (Makromolekülen) .....	237
8.3.5	Sedimentationsgleichgewicht .....	240
8.4	Diffusion von Ionen .....	242
8.4.1	Nernst-Planck-Gleichung .....	242
8.4.2	Diffusionspotential .....	245
8.5	Elektrisch geladene Grenzflächen und Elektrophorese ..	248
8.5.1	Elektrisches Potential in der Nähe einer geladenen Wand .....	248
8.5.2	Ionenstärke .....	250
8.5.3	Verteilung von Molekülen in einem äußeren Kraftfeld (Boltzmann-Verteilung) .....	250
8.5.4	Ionenkonzentrationen in der Nähe einer geladenen Wand .....	252
8.5.5	Zusammenhang zwischen Flächenladungsdichte und Grenzflächenpotential .....	253
8.5.6	Elektrophorese .....	255
9.	Biologische Membranen .....	262
9.1	Membranstruktur .....	262
9.1.1	Chemische Bausteine, Anordnung in der Membran .....	262
9.1.2	Hydrophobe Wechselwirkung .....	265
9.2	Eigenschaften der Plasmamembran .....	268
9.2.1	Geometrische Dimensionen .....	268
9.2.2	Elektrischer Widerstand .....	269
9.2.3	Elektrische Kapazität .....	270
9.2.4	Membranfluidität .....	272
9.2.5	Phaseneigenschaften .....	274
9.3	Transport durch Membranen .....	275
9.3.1	Permeabilitätskoeffizient .....	275
9.3.2	Transport lipidlöslicher Substanzen .....	277
9.3.3	Unidirektionale Flüsse, Flußmessungen mit Isotopen ...	280
9.3.4	Flußkopplung .....	283
9.3.5	Osmotische Erscheinungen an nicht-semipermeablen Membranen, Staverman-Gleichungen .....	285
9.3.6	Carriertransport .....	290
9.3.7	Transport durch Poren .....	296
9.3.8	Bergauftransport, aktiver Transport .....	298
9.3.9	Membranpotentiale, Goldman-Gleichung .....	309
9.4	Elektrisch erregbare Membranen .....	315
10.	Kinetik .....	336
10.1	Empirische Beschreibung und Deutung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen .....	337
10.1.1	Zur Definition der Reaktionsgeschwindigkeit .....	337
10.1.2	Molekularität und Reaktionsordnung .....	339
10.1.3	Kinetische Gleichungen mit Rückreaktion .....	342
10.1.4	Integration kinetischer Gleichungen .....	343
10.1.5	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ..	352
10.2	Weitere Anwendungen kinetischer Gleichungen .....	355
10.2.1	Transport- und Stoffwechselkinetik .....	355
10.2.2	Populationskinetik .....	357
10.3	Physikalische Interpretation der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen .....	360
10.3.1	Stoßtheorie .....	360
10.3.2	Theorie des Übergangszustandes .....	365
10.3.3	Diffusionskontrollierte Reaktionen in Lösungen .....	367

10.4	Technik kinetischer Untersuchungen .....	372
10.4.1	Konzentrationsmessungen .....	372
10.4.2	Mischmethoden .....	375
10.4.3	Relaxationsverfahren .....	377
10.5	Mehrstufige Reaktionen .....	383
10.6	Enzymkinetik .....	384
10.6.1	Einführung .....	384
10.6.2	Enzymkinetik im quasi-stationären Bereich .....	387
10.6.3	Enzymhemmung .....	393
10.6.4	Allosterische Wechselwirkungen .....	396
11.	Strahlenbiophysik .....	410
11.1	Energiereiche Strahlung .....	410
11.1.1	Elektromagnetische Strahlung und Atomstruktur .....	410
11.1.2	Atomkerne und Strahlung .....	414
11.2	Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie .....	420
11.2.1	Geladene Teilchen .....	420
11.2.2	Röntgen- und $\gamma$ -Strahlen .....	421
11.2.3	Neutronen .....	423
11.3	Strahlungsmessung .....	424
11.3.1	Meßgrößen und Einheiten .....	424
11.3.2	Meßverfahren .....	426
11.4	Zur Anwendung radioaktiver Isotope .....	428
11.5	Strahlendosimetrie .....	432
11.5.1	Energiedosis $D_E$ .....	432
11.5.2	Ionendosis $D_I$ und ihre Beziehung zur Energiedosis $D_E$ ..	433
11.6	Biologische Wirkungen energiereicher Strahlung .....	435
11.6.1	Allgemeine Phänomene und das Konzept der relativen biologischen Wirksamkeit .....	435
11.6.2	Wirkung auf den Menschen .....	439
11.7	Gegenwärtige Strahlenexposition des Menschen .....	442
	Lösungen der Übungsaufgaben .....	449
	Chemische Elemente - Alphabetische Übersicht .....	454
	Sachverzeichnis .....	457
	Tabellen (Basisgrößen und Einheiten des SI-Systems, Naturkonstanten) .....	463