

G. Adam · P. Lauger · G. Stark

# Physikalische Chemie und Biophysik

Mit 217 Abbildungen

Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg New York 1977

# 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, Zustandfunktionen .....             | 44 |
| 2.2 Beschreibung der Richtung von thermodynamischen Zustandsänderungen .....     | 47 |
| 2.2.1 II. Hauptsatz der Thermodynamik, Entropie .....                            | 48 |
| 2.2.2 Temperatursausgleich 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 $\Delta G^\circ$ 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 | Überföhrungszahlen  | 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 Redoxsysteme                       | 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 Grenzflächen                  | 194 |
| 7.7   | Anwendungen und Sonderfälle der Gibbsschen Adsorptionsgleichung               | 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 |