

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen der thermodynamischen Beschreibung makroskopischer Systeme</b> .....	<b>1</b>
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> .....	<b>39</b>
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	Temperatenausgleich 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
<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

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 $\bar{V}_i$ .....	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	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
<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	Überföhrungszahlen .....	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
<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 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
<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
<b>10</b>	<b>Kinetik</b>	<b>358</b>
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



Inhaltsverzeichnis	XV
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)	