

# Inhalt

<b>1. Mathematische Voraussetzungen . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1. Brüche, Faktoren und Potenzen . . . . .	1
1.1.1. Gemeine Brüche . . . . .	1
1.1.2. Dezimalbrüche . . . . .	2
1.1.3. Darstellung einer Zahl $y$ als Vielfaches einer anderen Zahl $x$ . . . . .	2
1.1.4. Darstellung einer Zahl $y$ als Potenz einer anderen Zahl $x$ . . . . .	2
1.1.5. Darstellung von Zahlen mit Hilfe von Zehnerpotenzen . . . . .	3
1.2. Logarithmen . . . . .	4
1.2.1. Verschiedene Basen von Logarithmen . . . . .	4
1.2.2. Die Verwendung von Tafeln der gewöhnlichen Logarithmen . . . . .	5
1.2.3. Multiplikation und Division mit Logarithmen . . . . .	6
1.2.4. Arithmetische, geometrische und logarithmische Reihen . . . . .	8
1.3. Graphische Darstellung der Beziehung zwischen zwei Größen $x$ und $y$ . . . . .	9
1.3.1. Die Gleichung einer Geraden . . . . .	10
1.3.2. Die Gleichung einer normalen Exponentialkurve . . . . .	11
1.3.3. Differential- und Integralrechnung . . . . .	12
<b>2. SI-Einheiten und ihre Anwendung . . . . .</b>	<b>13</b>
2.1. Die Wahl von Einheiten geeigneter Größenordnung . . . . .	13
2.2. Die Verwendung der SI-Einheiten und ihrer Symbole . . . . .	14
2.3. Spezielle Konsequenzen der Einführung von SI-Einheiten . . . . .	16
2.4. Konventionen für die Beschriftung von Achsen in Diagrammen und Spaltenüberschriften in Tabellen . . . . .	20
2.5. Das Rechnen mit physikalischen Größen . . . . .	21
2.6. Literaturhinweise . . . . .	22
<b>3. Das Verhalten der Gase . . . . .</b>	<b>23</b>
3.1. Der Einfluß von Druckänderungen . . . . .	24
3.2. Der Einfluß von Temperaturänderungen . . . . .	24
3.3. Der Einfluß von Temperatur- und Druckänderungen . . . . .	26
3.4. Standardbedingungen . . . . .	27
3.5. Das Gesetz von Avogadro . . . . .	27
3.6. Das ideale Gasgesetz . . . . .	27
3.7. Der Wert der molaren Gaskonstanten $R$ . . . . .	28
3.8. Partialdrucke . . . . .	28
3.9. Die Dichte der Gase . . . . .	30
3.10. Die Diffusion der Gase . . . . .	31
3.11. Der Dampfdruck . . . . .	33
3.12. Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten . . . . .	33
3.12.1. Der Partialdruck und die Löslichkeit eines Gases . . . . .	33
3.12.2. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit eines Gases . . . . .	35
3.13. Reale Gase . . . . .	35
3.13.1. Die van der Waalssche Gleichung . . . . .	39
3.14. Die Messung der Gasaufnahme oder -abgabe von biologischen Systemen . . . . .	42
3.14.1. Das Warburg-Manometer . . . . .	42
3.14.2. Berechnung der Manometerkonstanten . . . . .	44

3.14.3. Die Benutzung des Warburg-Manometers . . . . .	46
3.15. Aufgaben . . . . .	49
<b>4. Einige Eigenschaften wäßriger Lösungen . . . . .</b>	<b>51</b>
4.1. Wasser als Flüssigkeit . . . . .	51
4.2. Der Dampfdruck . . . . .	51
4.2.1. Der Einfluß der Temperatur auf den Dampfdruck einer Flüssigkeit . . . . .	52
4.2.2. Die Wirkung von gelösten Substanzen auf den Dampfdruck von Wasser . . . . .	52
4.3. Lösungen von Nichtelektrolyten . . . . .	53
4.3.1. Das Raoult'sche Gesetz . . . . .	53
4.3.2. Die Beziehung zwischen dem Raoult'schen und dem Henry'schen Gesetz . . . . .	54
4.3.3. Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz in wäßrigen Lösungen von Nichtelektrolyten . . . . .	55
4.3.4. Die Aktivität des Lösungsmittels in einer Lösung . . . . .	57
4.3.5. Die Aktivität der gelösten Substanz . . . . .	58
4.3.6. Berechnung der Molekülmasse einer Substanz aus den kolligativen Eigenschaften ihrer verdünnten Lösungen . . . . .	58
4.4. Osmose . . . . .	61
4.4.1. Der osmotische Druck als kolligative Eigenschaft einer Lösung . . . . .	63
4.4.2. Theoretische Erklärung der Osmose . . . . .	65
4.4.3. Die osmometrische Bestimmung der Molekülmassen von Proteinen . . . . .	67
4.4.4. Das osmotische Verhalten lebender Zellen . . . . .	69
4.5. Lösungen von Elektrolyten . . . . .	71
4.5.1. Anomale kolligative Eigenschaften wäßriger Lösungen von Elektrolyten . . . . .	71
4.5.2. Die Ionisierung der Elektrolyte in wäßriger Lösung . . . . .	71
4.5.3. Die kolligativen Eigenschaften wäßriger Lösungen von starken Elektrolyten . . . . .	72
4.5.4. Der Einfluß der Ionenstärke einer Elektrolytlösung auf den Wert des mittleren ionischen Aktivitätskoeffizienten . . . . .	73
4.5.5. Zusammenfassung der kolligativen Eigenschaften der . . . . . Lösung eines starken Elektrolyten . . . . .	75
4.5.6. Kolligative Eigenschaften der wäßrigen Lösungen schwacher Elektrolyte . . . . .	76
4.5.7. Berechnung des Ionisationsgrades eines schwachen Elektrolyten . . . . .	77
4.5.8. Zusammenfassung der kolligativen Eigenschaften der Lösung eines schwachen Elektrolyten . . . . .	79
4.6. Die Löslichkeit von Salzen . . . . .	79
4.6.1. Thermodynamische und scheinbare Löslichkeitsprodukte . . . . .	79
4.6.2. Der Salzeffekt . . . . .	82
4.6.3. Der gewöhnliche Ioneneffekt . . . . .	82
4.7. Aufgaben . . . . .	86
<b>5. Säuren, Basen und Puffer in wäßrigen Lösungen . . . . .</b>	<b>89</b>
5.1. Das Ionenprodukt des Wassers . . . . .	89
5.2. Die Bedeutung der Bezeichnung pH . . . . .	90

5.3.	Säuren und Basen . . . . .	91
5.3.1.	Die Stärke von Säuren und Basen . . . . .	92
5.3.2.	Die Stärke einer Säure . . . . .	93
5.3.3.	Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung einer starken Säure . . . . .	94
5.3.4.	Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung einer schwachen Säure . . . . .	94
5.3.5.	Die Stärke einer Base . . . . .	97
5.3.6.	Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung einer starken Base . . . . .	98
5.3.6.1.	Die Zusammensetzung wäßriger Ammoniak-Lösungen . . . . .	99
5.3.7.	Der pH-Wert einer wäßrigen Lösung einer schwachen Base . . . . .	100
5.4.	Die Wechselwirkung einer Säure mit einer Base . . . . .	101
5.4.1.	Die Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base . . . . .	102
5.4.2.	Die Neutralisation einer schwachen Säure mit einer starken Base . . . . .	104
5.4.3.	Die Neutralisation einer schwachen Base mit einer starken Säure . . . . .	110
5.4.4.	Die Neutralisation einer schwachen Säure mit einer schwachen Base . . . . .	112
5.5.	Puffermischungen und ihre Pufferkapazität . . . . .	113
5.6.	Die Dissoziation polyprotischer (mehrbasischer) schwacher Säuren . . . . .	116
5.7.	pH-Indikatoren . . . . .	121
5.8.	Die pH-Werte verdünnter wäßriger Salzlösungen . . . . .	123
5.8.1.	Ein Salz aus „neutralen“ Ionen (z. B. Natriumchlorid) . . . . .	123
5.8.2.	Ein Salz aus einem basischen und einem „neutralen“ Ion (z. B. Natriumacetat) . . . . .	123
5.8.3.	Ein Salz aus einem sauren und einem „neutralen“ Ion (z. B. Ammoniumchlorid) . . . . .	124
5.8.4.	Ein Salz aus einem sauren und einem basischen Ion (z. B. Ammoniumacetat) . . . . .	125
5.8.5.	Ein Salz aus einem amphiprotischen und einem „neutralen“ Ion (z. B. Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat oder das Hydrochlorid einer Diamino-Verbindung) . . . . .	125
5.9.	Aufgaben . . . . .	128
<b>6. Die Bedeutung der pH-Werte für die Biochemie . . . . .</b>		<b>131</b>
6.1.	Die pH-abhängige Ionisation von Aminosäuren . . . . .	131
6.1.1.	Die Ionisation von Aminosäuren mit weiteren dissoziierenden Gruppen . . . . .	135
6.1.2.	Die Zuordnung der scheinbaren $pK_a$ -Werte zu den dissoziierenden Gruppen in Aminosäuren . . . . .	140
6.1.3.	pH-abhängige Eigenschaften von Aminosäuren . . . . .	141
6.1.4.	Die Elektrophorese von Aminosäuren . . . . .	142
6.1.5.	Ionenaustausch-Chromatographie von Aminosäuren . . . . .	143
6.1.6.	Hybridisierung und Dissoziationen . . . . .	147
6.2.	Die pH-abhängige Ionisation der Proteine . . . . .	147
6.2.1.	Die isoionischen und isoelektrischen Punkte eines Proteins . . . . .	150
6.2.2.	Die praktische Bedeutung des isoelektrischen Punktes eines Proteins . . . . .	150
6.2.3.	Die Elektrophorese von Proteinen . . . . .	152
6.2.4.	Die isoelektrische Fokussierung von Proteinen . . . . .	152
6.2.5.	Ionenaustausch-Chromatographie von Proteinen . . . . .	153

6.2.6.	Die pH-Abhängigkeit der Ionen-Verteilung beiderseits einer für Proteine undurchlässigen semipermeablen Membran . . . . .	154
6.2.7.	Der pH-Wert und die biologischen Aktivitäten der Proteine . . . . .	155
6.2.8.	Proteine als pH-Puffer . . . . .	156
6.3.	Der Einfluß von pH-Änderungen auf die anderen Komponenten des Protoplasmas . . . . .	160
6.4.	pH-Werte und Stoffwechselreaktionen, an denen Protonen beteiligt sind. . . . .	160
6.5.	Aufgaben . . . . .	161
<b>7.</b>	<b>Thermodynamische Grundlagen . . . . .</b>	<b>165</b>
7.1.	Thermodynamische Systeme . . . . .	165
7.2.	Energieeinheiten . . . . .	165
7.3.	Der Satz von der Erhaltung der Energie . . . . .	166
7.3.1.	Die Innere Energie . . . . .	167
7.3.2.	Kann eine Reaktion aufgrund ihrer Wärmetönung nachgewiesen und charakterisiert werden? . . . . .	167
7.4.	Die Enthalpie . . . . .	167
7.4.1.	Der Heßsche Satz . . . . .	168
7.5.	Die Entropie . . . . .	170
7.6.	Die Freie Enthalpie . . . . .	171
7.7.	Spontane Reaktionen . . . . .	174
7.8.	Thermodynamische Standardzustände und Standardfunktionen . . . . .	174
7.8.1.	Berechnung und Messung der $\Delta H$ - und $\Delta S$ -Werte . . . . .	175
7.8.1.1.	Enthalpieänderungen ( $\Delta H$ ) . . . . .	175
7.8.1.2.	Entropieänderungen . . . . .	176
7.9.	$\Delta G^\circ$ , die Änderung der Freien Enthalpie unter Standardbedingungen . . . . .	176
7.9.1.	Einige Methoden zur Bestimmung des $\Delta G^\circ$ -Wertes einer Reaktion. . . . .	178
7.9.2.	Die Beziehung zwischen dem $\Delta G^\circ$ -Wert und dem Wert für die Gleichgewichtskonstante $K_{eq}$ einer reversiblen chemischen Reaktion . . . . .	178
7.9.3.	Die Beziehung zwischen $\Delta G^\circ$ und $\Delta E^\circ$ für eine Redoxreaktion. . . . .	179
7.9.4.	Die Bedeutung von $\Delta G^{\circ'}$ bei Reaktionen, an denen $H^+$ -Ionen beteiligt sind . . . . .	180
7.9.5.	Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G^\circ$ . . . . .	182
7.10.	$\Delta G$ , die Änderung der Freien Enthalpie unter Nichtstandardbedingungen . . . . .	184
7.10.1.	Die Beziehung zwischen $\Delta G$ und $\Delta G^\circ$ . . . . .	185
7.11.	Welche Information liefert $\Delta G$ ? . . . . .	187
7.12.	Die Thermodynamik von Reaktionen in wäßrigen Lösungen. . . . .	187
7.13.	Schlußfolgerung . . . . .	190
7.14.	Aufgaben . . . . .	190
<b>8.</b>	<b>Chemische Gleichgewichte und gekoppelte Reaktionen . . . . .</b>	<b>193</b>
8.1.	Die Natur des chemischen Gleichgewichts . . . . .	193
8.1.1.	Die chemische Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung . . . . .	193
8.1.2.	Das chemische Gleichgewicht als dynamischer Zustand . . . . .	194
8.1.3.	Die Thermodynamik des chemischen Gleichgewichts . . . . .	194
8.1.4.	Enzymkatalysierte Reaktionen . . . . .	195

8.2.	Die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der Änderung der Freien Standardenthalpie . . . . .	195
8.2.1.	Scheinbar einsinnige Reaktionen . . . . .	197
8.2.2.	Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten . . . . .	198
8.3.	Der Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante . . . . .	201
8.4.	Reaktionen unter Beteiligung von Protonen in gepufferten Medien . . . . .	203
8.4.1.	Wahre und scheinbare Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen, an denen Protonen beteiligt sind . . . . .	205
8.5.	Gekoppelte Reaktionen. . . . .	207
8.5.1.	Die Kopplung chemischer Reaktionen mit einer gemeinsamen Komponente . . . . .	207
8.5.2.	Bedingungen, unter denen Reaktionen mit positiven $\Delta G^{\circ}$ -Werten ablaufen . . . . .	208
8.6.	Zusammenfassung . . . . .	211
8.7.	Aufgaben . . . . .	211
<b>9.</b>	<b>Die Anwendungen der Thermodynamik in der Biochemie . . . . .</b>	<b>215</b>
9.1.	Die Thermodynamik von offenen Systemen . . . . .	215
9.2.	Die experimentelle Bestimmung der charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften einer biochemischen Reaktion. . . . .	216
9.3.	Die biochemische Bedeutung der klassischen Thermodynamik . . . . .	218
9.3.1.	Anwendung auf einzelne biochemische Reaktionen . . . . .	218
9.3.2.	Anwendung auf zusammenwirkende biochemische Reaktionen. . . . .	219
9.4.	Energiereiche Verbindungen . . . . .	220
9.4.1.	Die Mechanismen einiger Reaktionen, die ATP bilden oder verbrauchen . . . . .	222
<b>10.</b>	<b>Chemische Reaktionskinetik . . . . .</b>	<b>225</b>
10.1.	Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	225
10.2.	Der Einfluß der Konzentrationen der Ausgangssubstanzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	225
10.2.1.	Die Bestimmung der Ordnung und der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion. . . . .	227
10.2.2.	Ableitung der kinetischen Gleichung einer Reaktion erster Ordnung. . . . .	227
10.2.3.	Die kinetischen Gleichungen für Reaktionen verschiedener Ordnungen . . . . .	228
10.2.4.	Graphische Bestimmung der Ordnung und der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen nullter, erster und zweiter Ordnung . . . . .	229
10.2.5.	Die Halbwertszeit einer Reaktion . . . . .	233
10.2.6.	Reaktionen von pseudo-erster Ordnung . . . . .	234
10.2.7.	Die Kinetik mehrstufiger Reaktionen . . . . .	236
10.2.8.	Wozu wird die Ordnung einer Reaktion bestimmt? . . . . .	237
10.2.9.	Die Molekularität einer Reaktion . . . . .	238
10.2.10.	Die Bestimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten einer elementaren reversiblen Reaktion . . . . .	238
10.3.	Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. . . . .	240
10.3.1.	Die Stoß-Theorie . . . . .	240
10.3.2.	Die Theorie des Übergangszustandes . . . . .	241

10.3.3.	Die Bestimmung der Aktivierungsenergie einer Reaktion . . . . .	242
10.4.	Katalyse . . . . .	246
10.4.1.	Säure-Base-Katalyse . . . . .	247
10.4.2.	Heterogene Katalyse . . . . .	248
10.5.	Zusammenfassung: Wozu dient das Studium der Kinetik chemischer Reaktionen? . . . . .	249
10.6.	Aufgaben . . . . .	250
<b>11.</b>	<b>Die Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen . . . . .</b>	<b>253</b>
11.1.	Zu welchem Zweck wird die Anfangsgeschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion gemessen? . . . . .	253
11.2.	Wie wird die katalytische Aktivität eines Enzyms bestimmt? . . . . .	254
11.3.	Kinetische Untersuchungen enzymkatalysierter Reaktionen . . . . .	255
11.3.1.	Der Einfluß von Änderungen der Substratkonzentration auf die Anfangsgeschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion . . . . .	256
11.3.2.	Experimentelle Bestimmung von $K_m$ und $v_{max}$ . . . . .	258
11.3.3.	Die Bedeutung von $v_{max}$ und $K_m$ für den Mechanismus einer enzymkatalysierten Reaktion . . . . .	260
11.3.4.	Die allgemeine Bedeutung von $v_{max}$ und $K_m$ . . . . .	263
11.3.5.	Die Bestätigung der Existenz des Enzym-Substrat-Komplexes . . . . .	264
11.3.6.	Zustände vor und im stationären Zustand und im Gleichgewicht bei einer enzymkatalysierten Reaktion . . . . .	266
11.4.	Die Inhibierung enzymkatalysierter Reaktionen . . . . .	266
11.4.1.	Kompetitive Inhibierung . . . . .	269
11.4.2.	Nichtkompetitive Inhibierung . . . . .	272
11.4.3.	Antikompetitive Inhibierung . . . . .	273
11.5.	Allosterische Effekte . . . . .	277
11.6.	Die Enzymkatalyse reversibler Reaktionen . . . . .	278
11.7.	Enzymatische Katalyse von Reaktionen, an denen zwei Substrate beteiligt sind . . . . .	279
11.7.1.	Sequentielle Mechanismen . . . . .	279
11.7.2.	Nichtsequentielle Mechanismen . . . . .	280
11.7.3.	Unterscheidung zwischen sequentiellen Mechanismen . . . . .	281
11.8.	Der Einfluß der Temperatur auf enzymatische Reaktionen . . . . .	282
11.8.1.	Die Temperaturabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion . . . . .	283
11.9.	Der Einfluß des pH-Wertes auf die Geschwindigkeit enzymkatalysierter Reaktionen . . . . .	286
11.10.	Warnungen . . . . .	287
11.11.	Aufgaben . . . . .	288
<b>12.</b>	<b>Oxidation und Reduktion . . . . .</b>	<b>291</b>
12.1.	Die Erzeugung von Elektrizität bei einer Redoxreaktion . . . . .	292
12.2.	Elektrodenpotentiale . . . . .	293
12.3.	Die Messung von Elektrodenpotentialen . . . . .	295
12.4.	Bezugselektroden . . . . .	297
12.4.1.	Die Normal-Wasserstoff-Elektrode . . . . .	297
12.4.2.	Die Kalomel-Elektrode . . . . .	297
12.5.	Die potentiometrische Messung elektromotorischer Kräfte . . . . .	299

12.6. Die bei einer Redoxreaktion zu gewinnende Elektrizitätsmenge . . . . .	300
12.7. Die bei einer isothermen Redoxreaktion gewinnbare elektrische Arbeit . . . . .	300
12.8. Standard-Redoxpotentiale . . . . .	303
12.9. Die Beziehung zwischen der Standard-EMK und der Gleichgewichts- konstanten einer Redoxreaktion . . . . .	303
12.10. Die Beziehung zwischen $E_h$ und $\Delta G_{1/2}$ . . . . .	305
12.11. Das Redoxpotential eines Redoxpaares in Abhängigkeit vom Oxidations- grad . . . . .	307
12.12. Der Einfluß des pH auf das Redoxpotential eines Redoxpaares . . . . .	310
12.12.1. Der Einfluß des pH, wenn $H^+$ das Oxidationsmittel ist . . . . .	310
12.12.2. Der Einfluß des pH auf den $E_h$ -Wert eines Redoxpaares, an dessen Halbreaktion $H^+$ -Ionen beteiligt sind . . . . .	312
12.13. Potentiometrische Titration . . . . .	317
12.14. Redoxindikatoren . . . . .	319
12.15. Träge Redoxpaare . . . . .	321
12.16. Die Verwendung von Tabellen der Standard-Redoxpotentiale . . . . .	324
12.17. Der Elektronentransport und die Atmungskette . . . . .	326
12.18. Aufgaben . . . . .	326
<b>13. Anhang . . . . .</b>	<b>329</b>
13.1. Die Glaselektrode als pH-Meter . . . . .	329
13.2. Polarographie . . . . .	330
13.3. Lösungen der Aufgaben. . . . .	331
13.4. Literaturhinweise . . . . .	335
13.5. Mathematische Tafeln . . . . .	338
<b>Register . . . . .</b>	<b>343</b>