BIO & CHEMOSENSORIK

Umrechnungen

$1\,bar = 10^5\,Pa$	$J = Ws = \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$
$cm^3 = ml$	! H, N, O, F: Stock → Doppelt (N_2)
$1ml = 10^{-6} m^3$	O → −2
$dm^3 = l$	H → +1
$1l = 10^{-3} m^3$	X_2 → 0
	↳ was allein immer

$N \equiv N$ | → immer 3

welche Hauptgruppe? → Valenzelektronen

Gase

mittlere molare Masse: $M = EV \cdot M$ → Volumenanteil; M aus PSE; ↳ $\frac{g}{mol}$

Stoffmenge: $n = \frac{m}{M}$ $\frac{g}{\frac{g}{mol}}$ → mol

Partialdruck: $p_{Gas} = V \cdot p_{ges}$

Dichte: $\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$ → $p \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T$ $\rho = \frac{M}{V}$

$p \cdot M = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T$ ($\frac{m}{V} = \rho$)

Massenanteil: $w = \frac{V \cdot M_x}{M_{Mittel}}$

Ideale Gasgleichung: $p V = n R T$ | Konzentration: $c = \frac{n}{V}$

IDEALES GAS

- niedriger Druck
- hohe Temperatur
- kleine Stoffmenge

(bei realen anderes)

- Molekülgröße vernachlässigbar
- keine Wechselwirkungen
  - ↳ nur kin. Energie
    - ↳ bei Stöße
  - ↳ keine Anziehung
- nicht verflüssigen
- ~~KANN NICHT SUBLIMIEREN~~

REALES GAS

- zwischenmolekulare Kräfte
  - ↳ Anziehung/Abstoß
- Stöße → Impulsübertr.
- mittlere Gesch.
- können verflüssigen/sublimieren
- Eigenvolumen beeinflusst verhalten

Van-des-Waal: $(p + \frac{n^2}{V^2} a)(V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$

→ berücksichtigt Eigen-Volumen & zwischenmol. Kräfte

→ Volumen Gasteilchen ≠ 0 → b Kovolumen

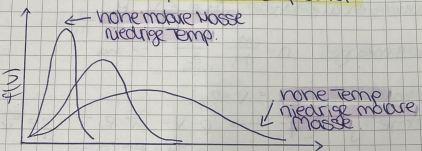
→ keine Wechselwirkung → Korrektur d. a Kohäsionsdruck

Anziehungskräfte

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{\frac{-Mv^2}{2RT}}$

↳ Wahrscheinlichkeitsdichte für v in idealem Gas | konst. Temperatur



→ leichte Teilchen bewegen sich schneller bei gleicher Temp.

>mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$ → $\frac{kg}{mol}$

Rezeptor ↔ Transducer

↳ erfasst phys. Ichem. Größe
↳ übersetzt phys. Veränderung

↳ macht techn. Signal auswertbar

Systeme

offen: Materie ↑↓ Energie

geschlossen: Materie ↑↓ Energie

adiabatisch:

Makroskopisch: mit bloßem Auge beobachtbar

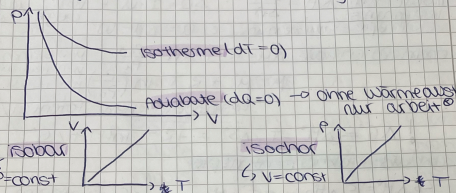
Mikroskopisch: Vorgänge auf Teilchenebene

Aggregatzust.: fest (→s), flüssig (→l), gasförmig (→g)

Phase: homogener Stoffbereich, einheitl. phys.
↳ gl. Aggz. Eigenschaften

Rauch: Feststoffpartikel in Gas
Nebel: Flüssigkeitstropf. in Gas
Milch: Emulsion (Flüssigkeit in Flüssigkeit)

PV-Diagramm & Zustandsänderung



⊖ Arbeit führt dazu, dass sich innere Energie

isotherm: $W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$T_1 = T_2$ $\quad p_1 V_1 = p_2 V_2$

> isotherm/reversibel: konst. Temp., Umgebung so, dass Expansion umkehrbar ist

adiabatisch:

> einatomiges, ideales Gas: $\kappa = \frac{5}{3} = \frac{c_p}{c_v}$

$p_1 \cdot V_1^{\kappa} = \text{konst} = p_2 \cdot V_2^{\kappa}$

$\hookrightarrow V_2^{\kappa} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right) \cdot V_1^{\kappa} = \sqrt[\kappa]{\left(\frac{p_1}{p_2}\right)} \cdot V_1$

$T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_2^{\kappa-1}$

$\hookrightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}$

$W = \frac{p_1 \cdot V_1 - p_2 \cdot V_2}{\kappa - 1}$ ~~$= n \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$~~

auf doppelte Ausgangsvolumen expandiert reversibel Adiabatisch

V	↑
p	↓
T	↓
n	gleich
U	↓ hängt von T ab
H	↓ $H = U + pV$
S	gleich
G	↓ $G = H - TS$

ideale Gase: U hängt von T ab
↳ innere Energie

elektrische Energie $E = U \cdot I \cdot t$

Enthalpie $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$
↳ $\frac{n R T}{p}$
↳ innere Energie

molare Verd./Verdampfungsenthalpie $\Delta H = \frac{\Delta Q}{\Delta n}$ (nur wenn $\Delta n_{gas} = 0$)

$\Delta Q = I \cdot U \cdot t$ Verd. Energie

wenn Energie für $\Delta U = \frac{\Delta Q}{\Delta n} \rightarrow \frac{m}{M}$

$Q = \Delta U - W$

chem. Potential $\Delta \mu = R T \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$

$\mu = \mu^\circ + R T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$

$\mu = 0$ Element
$\mu < 0$ freiwillig aus Element
$\mu > 0$ zerfällt

↳ Standard chem. Potential

! $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = +R T \ln(K) + \Delta G^\circ$

Standard-Reaktionsenthalpie

$O_2 \Rightarrow \Delta H^\circ = 0$
$F_2 \Rightarrow \Delta H^\circ = 0$

↳ $\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H^\circ_{Prod} - \Sigma \Delta H^\circ_{Edukte}$ → Energie die frei wird

< 0 exotherm
> 0 endotherm

Standard-Reaktionsentropie

↳ $\Delta S^\circ = \Sigma S^\circ_{Pro} - \Sigma S^\circ_{Edukt}$ → Änderung der Unordnung

< 0 nimmt ab → Kondensation
> 0 nimmt zu → Gase

freie Standard-Reaktionsenthalpie → Gibbs

$O_2 \Rightarrow \Delta G^\circ = 0$
$F_2 \Rightarrow \Delta G^\circ = 0$

↳ $\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ_{Pro} - \Sigma \Delta G^\circ_{Edi}$

< 0 spontan
> 0 nicht spontan

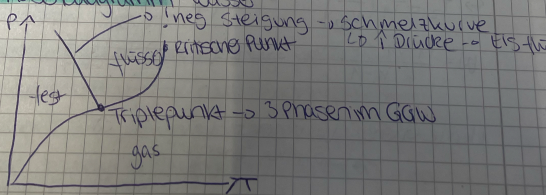
Standardreaktionsenergie innere

↳ $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n_{gas} \cdot R T$

↳ $\Delta n_{gas} = \frac{\text{Prod.} - \text{Edukte}}{\text{Anzahl Gasmoleküle}}$

→ Enthalpie: $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_{gas} R T$

Phasendiagramm Wasser



Phasenregel – Gibbs: $F = K - P + 2$
- K: Anzahl Phasen
- P: Anzahl Komponenten
- F: Freiheitsgrade

$F = 1$ → Grenzlinie
$F = 2$ → Grenzfläche

im Tripelpunkt: $F = 0$, $F = 1 - 3 + 2 = 0$

Transport-phänomen	transportiert	Gradient	Koeff	Bsp
Wärme-leitung	Wärme	Temp	λ	Löffel Tee
Diffusion	Teilchen	Konz	Diff. D	Zellmembran
el. Leitung	Ladung	el. Potential	el. Leitf. κ	Strom im Kabel
viskoses Fließen	Impuls	Geschw.	η	Honig

Driftgeschwindigkeit

$v_d = \mu \cdot E$ (μ: Beweglichkeit)

$E = \frac{U}{d}$

Gesamtleitfähigkeit

Bsp: $\Lambda_{LiBr} = \frac{M(Li^+)}{M(LiBr) + M(Br^-)} \cdot 100\%$

→ wenn Konzentration erhöht, steigt zunächst die Leitfähigkeit

Elektrolyt

- stark: dissoziert vollständig in Ionen: $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ (Leitfähigkeit ↑)
- schwach: dissoziert nur teilweise in Ionen

$pH = -\log[H^+]$, $[H^+] = 10^{-pH}$

Nernst-Gleichung

$E = E^0 - \frac{2}{z} \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\frac{C(H^+)}{p_H}\right)$ ← $C(10^{-3})^{\frac{1}{2}}$, $2H$, $2e^-$

$E^0 = E^0_{Kat} - E^0_{An}$ (Galvanische Spannung)

$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{Ox}{Red}\right)$

Standardreaktionspotential

$E = E_{0m} + \frac{R \cdot T}{n_e \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{Q}{Q_{0m}}\right)$ Elektronen

Standard Galvanipotential

$Q = \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$

Produkte / Edukte

Galvanisches Element



Elektrolyse: andersrum

Anode: Oxidation — Elektronendonator
→ negativer

Kathode: Reduktion — Elektronen aufgenommen
→ positive

Standardwasserstoffelektrode: Platin mit H_2 umspült

$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ ← pH-Wert

Stockmann-Konvention — Daniell-Element: $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$

↳ links nach rechts

(Phasen-grenze ↓, Salzbrücke ↓)

galvanische Kette: $Mg_{(s)}|Mg^{2+}_{(aq)}||Cu^{2+}_{(aq)}|Cu_{(s)}$

Ox: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

Red: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

$\Rightarrow Mg + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu$

$E_0 = E_{Kathode} - E_{Anode}$

Elektroden

↳ Quotes

1. Art: reines Metall — $Zn|Cu$ — galv. Zelle
2. Art: Metall & schwer lösliches Salz → Referenzelektr.
→ Silbernitrit $AgNO_2$

Michaelis-Menten-Mechanismus

$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$

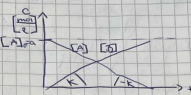
$ES \xrightarrow{k_2} P + E$

E - Enzym
S: Substrat
ES - Enzym-Substrat-Komplex
P - Produkt
k_x - Geschw. konst. des jew. Schrittes

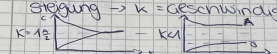
$$v_0 = \frac{v_{max} \cdot [S]}{K_m + [S]}$$

Reaktionsordnung

Nullte Ordnung

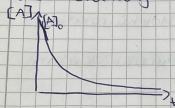


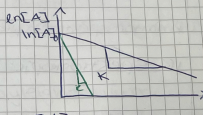
Steigung → k = Geschwindigkeitskonstante



immer (00)%

Erste Ordnung





$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \Rightarrow A = [A]_0 e^{-kt}$$

Zweite Ordnung

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt$$

zwenn A+B → C

Photonenenergie $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

Dopplereffekt

$$f = f_0\left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0}\left(1 + \frac{v}{c}\right) \Rightarrow v = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} - 1\right) \cdot c$$

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = 1 + \frac{v}{c}$$

Folgereaktion



Wellenzahl $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

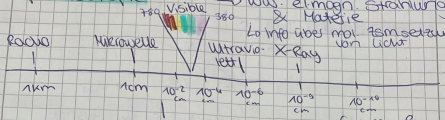
Frequenz $f = \frac{c}{\lambda}$

Sichtbar: 380 – 780 nm

Spektroskopie

→ Ww. elmagn. Strahlung & Materie

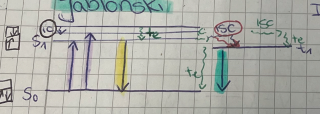
→ Info über mol. Zusammensetzung von Licht



Frequenz	Spektroskopie	Was angeregt?
Radio	NMR	Kernspin
Mikro	Rotationsspektroskopie	Molekülrotation
IR	IR-Spektroskopie	Dimolekülbindung
Vis	UV/VIS-Spektroskopie	Elektronenübergang
UV		
x-Ray	Röntgenabsorption	Ionisation innerer Elektronen
gamma	Mössbauer	Anregung Atomkerne

rad. ic

Jablonski



Absorption: Elektron von S_0 zu S_1/S_2 gehoben

Flureszenz: Rückfall von S_1 zu S_0 mit Lichtemission → schnell

Phosphoreszenz: Rückfall von T_1 nach S_0 unter Lichtemission → langsam

ISC: Intersystem Crossing: von S_1 in T_1

IC: von S_2 → S_1 ohne Lichtemission

S = Singulett

T = Triplett

Flureszenzlöschung: Quenching → Wechselwirkung

Intensität der Flureszenzstrahlung ein Maß für

Energieniveaus → Boltzmann

$\frac{N_f}{N_i} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$ → Besetzungsverhältnis

harmonisches Oszillator

reduzierte Masse $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

Gesamtschwingungsfrequenz $\nu_0 = \frac{\sqrt{k/m}}{2\pi}$

harmonisch:
- > Energieniveaus äquidistant
- > Vervielfachung
- > Rückstellkraft linear → Kl. Auslenkung

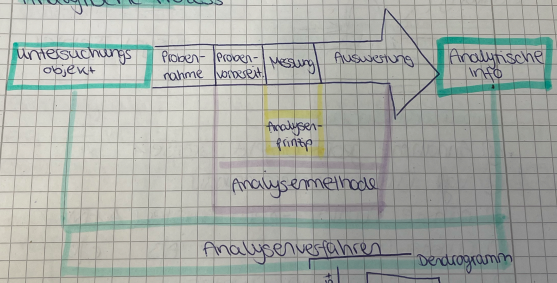
inharmonisch:
- > realistischer
- > Bindungskraft geht verloren

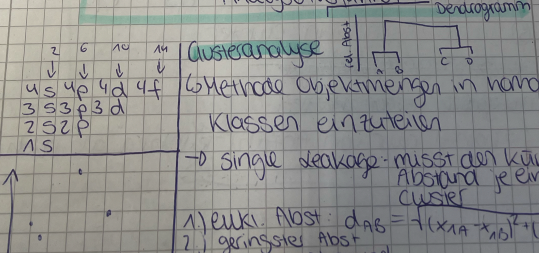
Warum Himmel blau?

$I \propto \frac{1}{\lambda^4}$ → Rayleighstreuung

Gesetz Streuung von Licht an sehr kleinen Teilchen

Analytische Prozess





Clusteranalyse

Methode Objektmengen in homogene Klassen einzuteilen

→ single Leakage: misst den kürzesten Abstand je ein Punkt aus Cluster

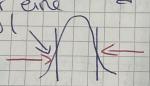
1) eukl. Abst: $d_{AB} = \sqrt{(x_{1A} - x_{1B})^2 + (x_{2A} - x_{2B})^2} \dots$
2) geringster Abst
3) größter Abstand

Phasen

Anzahl Komponenten	Phasen	System	Bsp.
1	1	homogen Einkomp.	reines fl. Wasser
1	>1	heterogen Einkomp.	Eis/fl. Wasser
>1	1	homogen Mehrkomp.	Lösung Kochsalz in Wasser
>1	>1	heterogen Mehrkomp.	Quarzsand/ Wasser

Unterschied ein & zweiseitiger Test

Prüft nur eine Richtung (



↳ Prüft auf Abw. in beide Richtungen

=> syst. Fehler

Zu Clusteranalyse

1. Annahme jedes Objekt größe 1
2. Vgl Cluster untereinander
3. nahste Punkte -> ein Cluster (A/B)
4. Cluster untereinander -> A/B C/D
5. wdh bis alle in Cluster

~~Hauptkomponentenanalyse~~

Kolligative Eigenschaften

↳ hängt nur von Anzahl Teilchen ab, nicht von Art

Atemgas

Sensor sensitiv: O - 50ppb

Störfaktoren O_2, Feuchtigkeit, Volumenstrom

Messprinzip: bypass-Messung → Gasmesssensor

Prinzip eines elektrochem. Sensors,

Gesamtreaktion: $4NO + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 4HNO_3 \leftrightarrows 4NO_2 + 2H_2O + O_2$

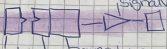
$\xrightarrow{\text{max } NO \to NO_2}$ zeol $O_2 \to 10\%$ H_2O

↳ weniger O_2: Signalstärke sinkt (weniger HNO_3 gebildet)

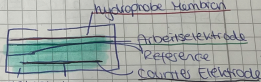
↳ mehr O_2: bleibt gleich (max Stoffmenge reichen O_2 anwesend → $NO + H_2O$)

↳ ↓ Feuchte: Signalverfälschung (Austrocknung Elektrolyt)

↳ ↑ Feuchte: keine Auswirkung Signalverdünnung



Analyt | Rezeptor | Transducer



Reaktionsmechanismus:

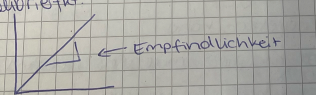
↳ von Temp. abhängig

Sensorsignal: $S = U - U_0$ lineares Verhalten

$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot n_e} \ln\left(\frac{ox}{red}\right)$ $S = \frac{U}{U_0}$ L_0 ohne Exposition (Ausgangsmessung)

Querempfindlichkeit: Empfindlichkeit eines Messeinrichtung auf andere Größen als die Messgröße

im Versuch: keine Querempfindlichkeit



Nachweisgrenze kann als niedrigstes Messsignal angenommen werden

X_L

$X_L = \bar{X}_{Blindprobe} + k \cdot S_{b,0}$ ↳ Standardabw.

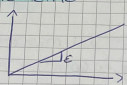
↳ numerischer Faktor

Taucher: $pO_2 = 1{,}4\,bar$ $p_{Luft} = 1\,bar$ $p_{Umgebungsdruck}$

$pO_2 = 0{,}21\,bar$ $p_{Luft} = 1\,bar$

$p_{Umgebungsdruck} = \frac{1{,}4}{0{,}21} = 6{,}7\,bar$ → $5{,}7\,bar$ Wasser (pro 10m) ⇒ $6{,}7 - 1 = 5{,}7 \cdot 10\,m = 57\,m$

Photometrie



↳ Extinktion: Verringerung der Intensität

$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$

$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$

Verdünnungsreihe: Stammlösung → dest. Wasser
⇒ versch. Konzentrationen

↳ Ziel: Konzentrationsabhängigkeit Extinktion von Konzentration

P-Orbital: 1 Knotenebene
S-Orbital: 0 — u
1 — u
2 — u

Ordnungszahl: Z → welchem Element Atom gehört

Orbital: max 2 Elektronen → entgegengesetzter Spin

Kasten: ∞ | o | ∞ ⇒ unendlich viele Energieniveaus

$\lambda = \frac{2L}{n-1}$

$T = \frac{I}{I_0}$ $\quad A = \lambda - T$ $\quad A = \lambda - \frac{I}{I_0}$

$\rightarrow E = \log_{10}\left(\frac{\lambda}{\lambda - A}\right) = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log_{10}\left(\frac{I_0}{\frac{I}{I_0}}\right)$

$f = \frac{c_0}{\lambda}$ ① $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ = Different Energienivaus

↳ Proportionalitätsfaktor: $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js

↳ Auswahlregeln: für Elektronenübergang

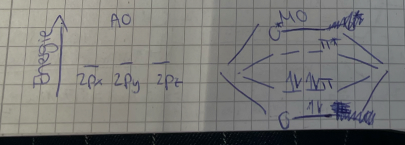
Molekülorbitaltheorie ③ Homo → Lumo
Gruppe besitzt → in höheres unbesetztes

Atomorbitale: s, p, d, f
Molekülorbitale: σ, π } Aufenthaltswsk. von Elektronen

antibindende: Energetisch höher

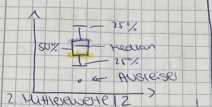
Homo: highest occupied molecules orbital } Übergang: energetisch günstig
Lumo*: lowest unoccupied molecules orbital

⇒ lange Wasserstoffkette: Übergang kleiner



Kompaktmenü Tastatur: 1 Strecke Abschnitt, rest ausfüllen Tab Schaltfläche

Box-Plot



Median: 2 Mittelwerte | 2

Q1: 0,25 (n+1) → Wo (ganze?)

Q3: $Q_1 = W_x + 0{,}75\,(W_y - W_x)$

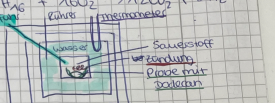
Q2: EMK $Q_2 = W_x + 0{,}25\,(W_y - W_x)$

Standardwasserstoff: Pt, H, Platin

Verbrennung

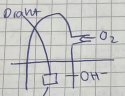
Edukt + O_2 → $CO_2 + H_2O$

$C_{12}H_{26} + 16O_2 \rightarrow 12CO_2 + 8H_2O$



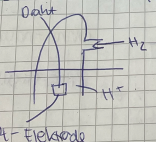
basische Sauerstoffelektrode

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$



↑ Wasserstoffdruck	negativer
↑ pH-Wert	pos.
↑ Elektrode	konst
Einleiten Formiergas H_2	pos.

Standardwasserstoffelektrode



↑ Sauerstoffdr.	pos.
↑ pH-Wert	neg
↑ Elektrode	konst

EMK: Zellspannung: GIG W/Galvanispannung an einer Elektrodengrenzfläche bezogen auf eine Bezugs-Elektrode

Ziel: Ableitung EMK von Elektrolytkonz. m. Hilfe Galvanische Zelle

Poggendorf: Stromfrei spannung messen

Immun

direkte Testformat

Signal

t

=optische Schichtdicke ↑ → n ↑ → c ↑

Co Interferenzverschiebung

mehrere Referenzfläche

Interferenz Spektroskopie

Sandwich

rel Signal

log c

Analyt-Antigen

Co Resp

Bindungshemmtest

rel Signal

Transducer

log c ⇒ ↓c ↑Schichtdicke

Eppendorfcup

$K = \frac{K_a}{K_d}$ → gebunden → ungebunden $\Delta G° = -RT \ln(K)$

Diffussionsschicht: diff limitiert → wenig Analyt → viel Antigene am Transducer

kin. kontrolliert → diff. egal, alles rein → hohe Analytkonz → wenig Antigene am Transducer

$n = \frac{m}{M}$

$c = \frac{m}{V}$

Anlagerung [rel. Schichtdicke]

B P B R B

Zeit

ohne Analyt

mit Analyt

$c_1 \cdot v_1 = c_2 \cdot v_2$

Halogen: größeres Spektrum als LED

vollständige Inhibition: $n_{AK} = n_{AG}$

$\frac{m_{AG}}{M_{AK}} = \frac{m_{AG}}{M_{AG}} \mid M_{AG} = \frac{m_{AG}}{M_{AK}} \cdot M_{AG}$

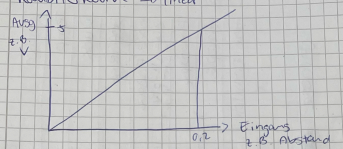
$V = \frac{m_{AG}}{c_{AG}}$

Durchfluss/konst. im Fluss

Vorteile: + Konst. Konzentration

Nachteile: Konzentrationsänderung

Kalibrierkurve → linear



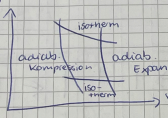
Kalibrierfkt $y = m \cdot x + c$

$= \frac{5}{0,2} x \quad = 25x$

Analyse $x = 25y$

$y = \frac{x}{25} = \frac{1}{25} x = 0,04x$

Carnot-Prozess → für reale & ideale Gase



S=const
↳ isentrop
↳ adiabatisch reversibel

Le Chatelier's Prinzip des kleinsten Zwangs

↳ Störung des GGW abgeschwächt

1. mehr Edukte → Reaktion zu Produkte

   weniger Produkte → "

2. Druck hoch → GGW zu wenig Gasmol.

   Druck niedrig → "

3. Temp. hoch → begünstigt endotherm

   Temp niedrig → begünstigt exotherm

4. Katalysator → beschleunigt Einst GG

	adiabatisch		isotherm	
	Expansion	Kompression	Expansion	Kompression
Volumen	↑	↓	↑	↓
Temp	↓	↑	—	—
Druck	↓	↑	↓	↑
Stoffmenge	—	—	—	—
innere Energie $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - nRT$	↓	↑	—	—
Enthalpie	↓	↑	—	—
Entropie	—	—	↑	↓
freie Enthalpie	↓	↑	↓	↑

Osmose: [redacted] von niedrig zu hoch => GGW chem. Potential

Diffusion: Hoch zu niedrig