

mit dem griechischen Großbuchstaben Δ (Delta) für Änderung. Während Arbeit (definiert als Kraft mal dem unter ihrer Einwirkung zurückgelegten Weg) mit einer zielgerichteten Bewegung verbunden ist, reflektiert Wärme eine ungeordnete molekulare Bewegung. Kraft kann viele unterschiedliche Formen annehmen. Hierzu gehören die von einer Masse auf eine andere ausgeübte Gravitationskraft, die Expansionskraft eines Gases, die von einer Feder oder einer Muskelfaser ausgeübte Torsionskraft, die elektrische Kraft zwischen Ladungen und die dissipativen Kräfte bei Reibung und Viskosität. Energie kann auf verschiedene Weise dazu verwendet werden, Arbeit zu verrichten. Je nach Art der geleisteten Arbeit spricht man daher auch von mechanischer Energie, elektrischer Energie oder chemischer Energie. Alle diese Energieformen sind für biologische Systeme von Bedeutung.

Die meisten biologischen Vorgänge laufen bei konstantem Druck ab. Unter solchen Bedingungen ist die Arbeit, die durch die Expansion eines Gases (Druck-Volumen-Arbeit) geleistet wird, $P\Delta V$. Darauf aufbauend ist es vorteilhaft, eine neue thermodynamische Größe, die **Enthalpie** (griech.: *enthalpein*, erwärmen), mit dem Symbol H , zu definieren:

$$H = U + PV \quad (1.2)$$

Dann ist bei konstantem Druck die Enthalpieänderung

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = q_P - w + P\Delta V \quad (1.3)$$

wobei q_P als die Wärme bei konstantem Druck definiert ist. Die Arbeit in diesem System kennen wir bereits $w = P\Delta V$ (andere Arten von Arbeit sind bei chemischen Reaktionen gewöhnlich zu vernachlässigen), sodass sich für die Enthalpieänderung ergibt:

$$\Delta H = q_P - P\Delta V + P\Delta V = q_P \quad (1.4)$$

Wie wir sehen, entspricht unter diesen Bedingungen (bei konstantem Druck) jede Enthalpieänderung einer Freisetzung, oder Aufnahme, von Wärme. Darüber hinaus sind bei den meisten biochemischen Reaktionen die Volumenänderungen ($P\Delta V \approx 0$) unbedeutend, sodass die Unterschiede zwischen ΔU und ΔH zu vernachlässigen sind und sich daraus ergibt, dass die Energieänderung eines solchen Systems der Enthalpieänderung entspricht. Enthalpie wird ähnlich wie Energie, Wärme und Arbeit in der Einheit Joule angegeben (einige häufig verwendete Einheiten, biochemische Konstanten und Umrechnungsfaktoren sind im Exkurs 1.2 wiedergegeben).

Die Thermodynamik ist sehr nützlich, um die Spontaneität eines Vorgangs anzuzeigen. Ein **spontaner Vorgang** erfolgt ohne zusätzliche Energiezufuhr zum System von außerhalb. Thermodynamische Spontaneität hat hingegen nichts damit zu tun, wie schnell ein Vorgang geschieht. Ob ein Prozess spontan verläuft, geht jedoch nicht allein aus dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik hervor. Betrachten Sie einen Vorgang, bei dem zwei Objekte unterschiedlicher Temperatur zusammengebracht werden. Wärme fließt spontan von dem wärmeren zu dem kühleren Objekt, niemals umgekehrt. Jedoch würden beide Vorgänge mit dem Ersten Hauptsatz der Thermodynamik übereinstimmen, da sich die Gesamtenergie der beiden Objekte nicht ändert. Deshalb wird ein zusätzliches Kriterium für Spontaneität benötigt.

1.3.2 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik: Die Entropie nimmt ständig zu

Entsprechend dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik sind spontane Vorgänge durch den Übergang von Ordnung zu Unordnung gekennzeichnet. Unordnung ist in diesem Zusammenhang als die Anzahl energetisch äquivalenter Möglichkeiten, W ,

Exkurs 1.2 Biochemie im Fokus

Biochemische Konventionen

Die moderne Biochemie verwendet für verschiedene thermodynamische und andere Messungen generell das Internationale Einheitensystem (Système International d'Unités, SI-Einheiten) inklusive der Einheiten Meter (m), Kilogramm (kg) und Sekunde (s) sowie der daraus abgeleiteten Einheiten. Die folgenden Tabellen führen häufig verwendete biochemische Einheiten, einige nützliche Konstanten und ein paar Umrechnungsfaktoren auf.

In diesem Text werden die molekularen Massen von Partikeln durchgehend in der Einheit **Dalton (Da)**, die als 1/12 der Masse eines ^{12}C -Atoms definiert ist, angegeben (1000 Da = 1 Kilodalton, kDa). Biochemiker verwenden auch den Begriff **Molekulargewicht**, eine dimensionslose Größe, die als das Verhältnis der Partikelmasse zu 1/12 der Masse eines ^{12}C -Atoms definiert ist und mit dem Symbol M_r (für relative Molmasse) bezeichnet wird.

Einheiten

Energie, Wärme, Arbeit	Joule (J)	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ oder $\text{C} \cdot \text{V}$
Elektrisches Potential	Volt (V)	$\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$

Präfixe von Maßeinheiten

Mega (M)	10^6
Kilo (k)	10^3
Milli (m)	10^{-3}
Mikro (μ)	10^{-6}
Nano (n)	10^{-9}
Pico (p)	10^{-12}
Femto (f)	10^{-15}
Atto (a)	10^{-18}

Konstanten

Avogadro-Zahl (N)	$6,0221 \times 10^{23} \text{ Moleküle} \cdot \text{mol}^{-1}$
Coulomb (C)	$6,241 \times 10^{18} \text{ Elektronenladungen}$
Faraday-Konstante (F)	$96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $96\,485 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Allgemeine Gaskonstante (R)	$8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante (k_B)	$1,3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} (R/N)$
Planck'sches Wirkungsquantum (h)	$6,6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Umrechnungsfaktoren

Ångström (Å)	10^{-10} m
Kalorie (cal)	4,184 J
Kelvin (K)	Grad Celsius ($^{\circ}\text{C}$) + 273,15
Pascal (Pa)	10^{-5} bar bzw. $9,869\,23 \times 10^{-6} \text{ atm}$

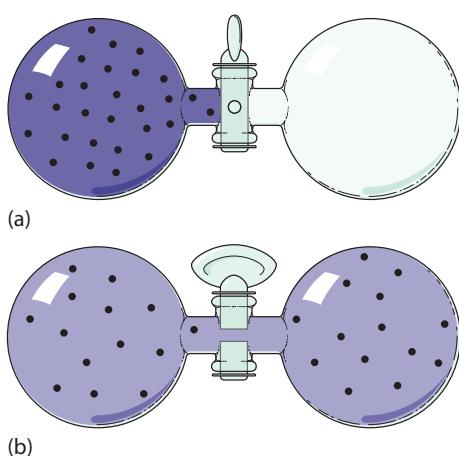


Abb. 1.10 Zufallsverteilung von Gasmolekülen. Bei (a) besetzt ein Gas nur den linken von zwei gleich großen Kolben, und die Entropie ist gering. Wenn der Hahn geöffnet wird (b), nimmt die Entropie zu, da die Gasmoleküle zwischen den Kolben hin und her diffundieren. Letztendlich sind sie dann zwischen beiden Kolben gleich verteilt.

in der die Komponenten eines Systems angeordnet werden können, definiert. Dabei ist zu beachten, dass es mehr Möglichkeiten gibt, Komponenten in einem ungeordneten System als in einem geordneten System anzuordnen. Um dieses Konzept zu veranschaulichen, soll ein System betrachtet werden, das aus zwei Kolben gleicher Volumina besteht, von denen der eine Moleküle eines idealen Gases enthält (Abb. 1.10). Wenn der die beiden Kolben verbindende Hahn offen ist, sind die Moleküle zufällig innerhalb des Kollbens, aber auf beide Kolben gleichmäßig verteilt (jedes Gasmolekül hat eine 50 %ige Wahrscheinlichkeit, sich im linken Kolben aufzuhalten). Daraus ergeben sich 2^N gleichrangige Möglichkeiten, sie zufällig auf die zwei Kolben zu verteilen, wobei N die Anzahl der Gasmoleküle ist; selbst wenn N nur 100 beträgt, ist 2^N eine astronomisch große Zahl!). Dass in jedem Kolben die gleiche Anzahl von Gasmolekülen vorkommt, ist nicht die Folge irgendeines, die Fortbewegung bestimmenden Gesetzes, sondern beruht darauf, dass die Wahrscheinlichkeiten für alle anderen Arten der Molekülverteilung über alle Maße gering sind. So ist die Wahrscheinlichkeit, dass alle Moleküle in diesem System von allein in den linken Kolben strömen (die Ausgangssituation, bei der $W = 1$ ist) null, obwohl die Energie und Enthalpie dieser Anordnung genau die gleiche ist, wie die der gleichmäßig verteilten Moleküle.

Auf die gleiche Weise erwärmt die mechanische Energie (Arbeit) eines Schwimmers, der in einen Swimmingpool fällt, das Wasser (erhöht die zufällige Bewegung der Wassermoleküle). Aber der umgekehrte Prozess, dass ein Schwimmer durch die geordnete Bewegung der ihn umgebenden Wassermoleküle aus dem Wasser geworfen wird, wurde noch nie beobachtet, obwohl dieser Prozess gegen kein Bewegungsgesetz verstößt.

In der Regel ist W ungünstig groß, sodass man besser das Ausmaß der Zufälligkeit (Maß für die Unordnung) eines Systems durch seine **Entropie** (griech.: *en*, in und *trope*, Wendung), abgekürzt S , angibt:

$$S = k_B \ln W \quad (1.5)$$

wobei k_B die **Boltzmann-Konstante** ist. Die Entropie hat die Dimension $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ (die absolute Temperatur, in Kelvin, tritt als Faktor auf, weil die Entropie mit der Temperatur variiert; z. B. nimmt die Unordnung eines Systems mit dem Anstieg seiner Temperatur zu). Die wahrscheinlichste Anordnung eines Systems ist diejenige, die zu höchsten Werten von W und folglich von S führt. Somit muss, wenn ein – wie in Abb. 1.10 gezeigter – spontaner Vorgang Gesamtänderungen der Energie und Enthalpie (ΔU und ΔH) von null hat, seine Entropieänderung (ΔS) größer als null sein. Dies bedeutet, dass die Zahl äquivalenter Anordnungsmöglichkeiten des Endzustands größer als die des Ausgangszustands sein muss. Weiterhin gilt, da

$$\Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} = \Delta S_{\text{Universum}} > 0 \quad (1.6)$$

dass alle ablaufenden Vorgänge die Entropie – d. h. die Unordnung – des Universums erhöhen.

Bei chemischen und biologischen Systemen ist es in der Praxis schwierig, wenn nicht sogar unmöglich, die Entropie eines Systems durch Auszählen aller äquivalenten Anordnungsmöglichkeiten seiner Komponenten zu bestimmen (W). Es gibt jedoch für die bei biologischen Systemen typischen, unter konstanten Temperaturbedingungen ablaufenden, spontanen Vorgänge für die Entropie eine äquivalente Formel:

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \quad (1.7)$$

Nach dieser Formel kann die bei einem Vorgang auftretende Entropieänderung durch Wärme- und Temperaturmessungen experimentell bestimmt werden.

1.3.3 Die Freie Enthalpieänderung bestimmt die Spontaneität eines Prozesses

Allein die Kenntnis der Entropieänderung eines Systems reicht nicht aus, um die Spontaneität eines Vorgangs vorauszusagen. Zum Beispiel reagiert (explodiert) eine Mischung von 2 mol H_2 und 1 mol O_2 , wenn sie angezündet werden, unter Bildung von 2 mol H_2O . Zwei Wassermoleküle, bei denen jeweils drei Atome zusammengelagert sind, haben aber einen höheren Ordnungsgrad als die drei zweiatomigen Moleküle, aus denen sie hervorgingen. Dieser spontane Prozess geht somit mit der Abnahme der Entropie des Systems einher.

Was ist also das thermodynamische Kriterium für einen spontanen Vorgang? Die Gl. (1.4) und (1.7) zeigen, dass bei konstantem Druck und Temperatur

$$\Delta S \geq \frac{q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (1.8)$$

Somit ist

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1.9)$$

Dies ist das wahre Kriterium für Spontaneität, wie es 1878 durch J. Willard Gibbs formuliert wurde. Er definierte die **Gibbs'sche Freie Energie** (G , heute als **Freie Enthalpie** definiert; im englischen Sprachgebrauch aber sehr oft als „Freie Energie“ bezeichnet) als

$$G = H - TS \quad (1.10)$$

Die Freie Enthalpieänderung eines Vorgangs ist ΔG . Folglich ist für spontane Vorgänge bei konstanter Temperatur und konstantem Druck:

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0} \quad (1.11)$$

Solche Vorgänge, bei denen ΔG negativ ist, werden als **exergon** (griech.: *ergon*, Arbeit) bezeichnet. Nicht spontane Vorgänge haben positive ΔG -Werte ($\Delta G > 0$) und werden **endergon** genannt. Ihnen muss Freie Enthalpie zugeführt werden, damit sie ablaufen. Wenn ein Vorgang exergon ist, dann ist die Rückreaktion endergon und umgekehrt. Das heißt, der ΔG -Wert für einen Vorgang gibt an, ob der Vorgang in der beschriebenen Richtung spontan ablaufen kann (siehe Rechenbeispiel 1.1). Bei Vorgängen im **Gleichgewicht**, also solchen, bei denen Hin- und Rückreaktion genau ausgeglichen sind, ist $\Delta G = 0$. Vorgänge, die mit $\Delta G \approx 0$ ablaufen, nennt man **reversibel**. Vorgänge, die mit $\Delta G \neq 0$ ablaufen, nennt man **irreversibel**. Ein irreversibler Vorgang mit $\Delta G < 0$ ist **energetisch günstig** oder läuft spontan ab, während ein irreversibler Vorgang mit $\Delta G > 0$ als **energetisch ungünstig** bezeichnet wird.

Rechenbeispiel 1.1

Die Enthalpie und Entropie am Anfang und am Ende eines Reaktionssystems sind in der Tabelle angegeben.

	$H (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
Anfangszustand (vor der Reaktion)	54 000	22
Endzustand (nach der Reaktion)	66 000	43

- Berechnen Sie die Änderung der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie.
- Berechnen Sie die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie, wenn die Temperatur 4°C beträgt. Läuft die Reaktion spontan ab?
- Läuft die Reaktion bei einer Temperatur von 37°C spontan ab?

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \Delta H &= H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}} = 60\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 54\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S &= S_{\text{Ende}} - S_{\text{Anfang}} = 43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

- Zuerst rechnet man die Temperaturen von Grad Celsius in Kelvin um: $4 + 273 \text{ K} = 277 \text{ K}$. Dann setzt man in Gl. (1.11) ein.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= (6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) - (277 \text{ K})(21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 5820 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der Wert von ΔG ist größer null, damit ist die Reaktion bei 4°C endergisch (nicht spontan).

- Die Temperatur in Kelvin umrechnen, ergibt $37 + 273 \text{ K} = 310 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ \Delta G &= (6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) - (310 \text{ K})(21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 6000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 6510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Der Wert von ΔG ist kleiner null, damit ist die Reaktion bei 37°C exergisch (spontan).

Ein Vorgang, der mit einem Anstieg der Enthalpie ($\Delta H > 0$) verbunden ist (was dem Vorgang entgegenwirkt), kann dennoch spontan ablaufen, wenn die Entropieänderung ausreichend positiv ist ($\Delta S > 0$; Tab. 1.4). Umgekehrt kann ein Vorgang, der mit einer Abnahme der Entropie einhergeht ($\Delta S < 0$), dann ablaufen, wenn die Änderung seiner Enthalpie ausreichend negativ ist ($\Delta H < 0$). Man sollte sich aber immer dessen bewusst sein, dass *ein stark negativer Wert von ΔG keine Gewähr dafür ist, dass ein Vorgang – wie z. B. eine chemische Reaktion – mit einer messbaren Geschwindigkeit abläuft. Die Geschwindigkeit hängt vom genauen Mechanismus der Reaktion ab, der in keiner Abhängigkeit zu ΔG steht* (Abschn. 11.2).

Freie Enthalpie wie auch Energie, Enthalpie und Entropie sind **Zustandsfunktionen**. Mit anderen Worten, ihre Werte hängen nur von dem aktuellen Zustand oder den Eigenschaften eines Systems ab, aber nicht davon, wie das System diesen Zustand erreicht hat. Deswegen können thermodynamische Messungen in einer Weise durchgeführt werden, bei der nur die Ausgangs- und Endzustände berücksichtigt werden und alle schrittweisen Änderungen von Enthalpie und Entropie, die zwischendurch erfolgen, nicht mit einbezogen werden. Zum Beispiel ist es bei einem lebenden Organismus (*in vivo*) wegen zahlreicher anderer gleichzeitig ablaufender, chemischer Reaktionen nicht möglich, die Änderung der Energie für die Reaktion von Glucose mit O_2 direkt zu messen. Da aber ΔG nur von den Anfangs- und Endzuständen abhängt, kann die Verbrennung der Glucose unter Verwendung der gleichen Ausgangs- (Glucose und O_2) und Endstoffe (CO_2 und H_2O), die auch *in vivo* erhalten werden, in jeder geeigneten Apparatur analysiert werden. In einem System kann ein irreversibler cyclischer Prozess ablaufen, der zu dem Anfangszustand zurückkehrt und bei dem daher $\Delta G = 0$ ist. Jedoch muss dieser Prozess mit einer Zunahme der Entropie (Unordnung) der Umgebung einhergehen, sodass für das Universum $\Delta G < 0$ gilt.

Bei Wärme (q) und Arbeit (w) handelt es sich nicht um Zustandsfunktionen. Wie aus Gl. (1.1) hervorgeht, sind sie ineinander umwandelbare Formen von Energie. Damit ändert sich mit Änderungen in den beiden Größen je nach eingeschlagenem Reaktionsweg der Zustand des Systems. Daher macht es keinen Sinn, sich auf den Wärmeinhalt oder den Arbeitsinhalt eines Systems zu beziehen (genauso wie es unsinnig ist, das Geld auf dem Bankkonto nur als eine feste Anzahl von Cent- und Euromünzen anzugeben).

1.3.4 Freie Enthalpieänderungen können aus den Konzentrationen der Reaktanten und Produkte berechnet werden

Die Entropie (Unordnung) einer Substanz steigt mit ihrem Volumen an. Zum Beispiel erreicht eine Ansammlung von Gasmolekülen ihren höchsten Entropiewert, wenn diese allen verfügbaren Raum belegen (die Anordnung mit der größten Unordnung einnehmen). In ähnlicher Weise werden gelöste Moleküle gleichförmig im gesamten Volumen der Lösung verteilt. So gesehen ist Entropie eine Funktion der Konzentration.

Wenn die Entropie mit der Konzentration variiert, gilt dies auch für die Freie Enthalpie. Damit hängt die Freie Enthalpie einer chemischen Reaktion von der Konzentration sowohl ihrer Reaktanten (reagierende Stoffe) als auch ihrer Produkte ab. Dieses Phänomen hat große Bedeutung, weil viele biochemische Reaktionen in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen ihrer Reaktanten und Produkte in beide Richtungen laufen.

Gleichgewichtskonstanten und ΔG stehen miteinander in Beziehung

In den meisten Fällen können für Freie Enthalpie, Enthalpie und Entropie nur die Veränderungen (ΔG , ΔH und ΔS), aber nicht die Absolutwerte (G , H und S) ge-

Tab. 1.4 Veränderung der Spontaneität einer Reaktion (Vorzeichen von ΔG) mit den Vorzeichen von ΔH und ΔS .

$$\Delta H \quad \Delta S \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

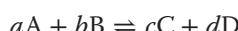
- | | | |
|---|---|--|
| – | + | Die Reaktion ist sowohl seitens der Enthalpie (exotherm) als auch entropisch begünstigt. Sie läuft bei allen Temperaturen spontan (exergon) ab. |
| – | – | Seitens der Enthalpie ist die Reaktion begünstigt, die Entropie wirkt aber dem entgegen. Sie läuft nur bei Temperaturen <i>niedriger als</i> $T = \Delta H / \Delta S$ spontan ab. |
| + | + | Die Reaktion ist seitens der Enthalpie gehindert (endotherm), aber entropisch begünstigt. Sie läuft nur bei Temperaturen <i>oberhalb</i> $T = \Delta H / \Delta S$ spontan ab. |
| + | – | Die Reaktion ist sowohl seitens Enthalpie als auch Entropie gehindert (endergon). Sie läuft bei keiner Temperatur spontan ab. |

messen werden. Um diese Änderungen für unterschiedliche Substanzen verglichen zu können, ist es notwendig, ihre Werte in Bezug zu einem Standardzustand anzugeben (so wie wir auch die geografische Höhenangaben auf den Meeresspiegel beziehen, der willkürlich auf die Höhe null festgesetzt wurde). Wir kommen später auf die Standardbedingungen zurück.

Die Beziehung zwischen der Konzentration und der Freien Enthalpie einer Verbindung A ist annäherungsweise

$$\overline{G}_A = \overline{G}_A^\circ + RT \ln[A] \quad (1.12)$$

wobei \overline{G}_A als die **partielle molare Freie Enthalpie** oder als **chemisches Potential** von A bezeichnet wird (der Strich über dem G zeigt an, dass es sich um eine auf 1 Mol bezogene Größe handelt). \overline{G}_A° ist die partielle molare Freie Enthalpie von A im **Standardzustand**, R die allgemeine Gaskonstante und $[A]$ die molare Konzentration von A. Für die allgemeine Reaktion



ist die Änderung der Freien Enthalpie

$$\Delta G = c\overline{G}_C + d\overline{G}_D - a\overline{G}_A - b\overline{G}_B \quad (1.13)$$

und

$$\Delta G^\circ = c\overline{G}_C^\circ + d\overline{G}_D^\circ - a\overline{G}_A^\circ - b\overline{G}_B^\circ \quad (1.14)$$

Weil Freie Enthalpien additive Größen sind, stellen Änderungen der Freien Reaktionsenthalpie die Summe der Freien Enthalpien der Produkte abzüglich der Freien Enthalpien der Ausgangsstoffe dar. Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (1.12) ergibt:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \right) \quad (1.15)$$

wobei ΔG° die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie ist, wenn alle Ausgangsstoffe und Produkte im Standardzustand vorliegen. Die Gleichung für die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie besteht somit aus zwei Teilen: (1) Einem konstanten Term, dessen Wert nur von der Art der ablaufenden Reaktion abhängt, und (2) einem variablen Teil, der von den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Stöchiometrie der Reaktion und der Temperatur abhängt.

Für eine Reaktion im Gleichgewicht, bei der es aufgrund gleicher Änderungen der Freien Enthalpien von Hin- und Rückreaktion keine Nettoänderung gibt (die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion sind gleich), wird $\Delta G = 0$ und aus Gl. (1.15) wird:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (1.16)$$

K_{eq} ist die allgemein bekannte **Gleichgewichtskonstante** der Reaktion:

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} \quad (1.17)$$

Der Index „eq“ gibt an, dass es sich um Konzentrationen der Reaktionspartner im Gleichgewichtszustand handelt (dies geht meistens schon aus dem Kontext der geschilderten Reaktion hervor, sodass Gleichgewichtskonzentrationen gewöhnlich ohne diesen Index angegeben werden). *Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion kann somit aus Werten der Freien Standardenthalpien berechnet werden und umgekehrt* (siehe das Rechenbeispiel 1.2).

Rechenbeispiel 1.2

Die Änderung in der Freien Standardenthalpie für eine Reaktion $A \rightarrow B$ beträgt $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Welche Gleichgewichtskonstante hat diese Reaktion bei 25°C ?

Da ΔG° bekannt ist, kann K_{eq} nach Gl. (1.17) berechnet werden. Setzen wir als absolute Temperatur $25 + 273 \text{ K} = 298 \text{ K}$ ein, so ergibt sich:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} = e^{-\frac{-15000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}}$$

$$K_{eq} = e^{6,05}$$

$$K_{eq} = 426$$

Die tatsächliche Änderung der Freien Reaktionsenthalpie kann aus den Freien Standardenthalpien (ΔG°) und den tatsächlichen Konzentrationen der Reaktanten und Produkte berechnet werden (siehe das Rechenbeispiel 1.3).

Aus den Gleichungen (1.15) und (1.17) folgt, dass bei Konzentrationsüberschuss (gegenüber der Gleichgewichtskonzentration) der Reaktanten die Reaktion insgesamt in der Hinrichtung abläuft, solange bis die überschüssigen Reaktanten zu Produkten umgewandelt sind und ein Gleichgewicht erreicht ist. Umgekehrt, wenn die Produkte im Überschuss vorliegen, läuft die Reaktion insgesamt in Rückrichtung ab – gemäß dem **Prinzip von Le Châtelier**, das besagt, dass jede Abweichung vom Gleichgewichtszustand zu einem Prozess führt, der versucht, das Gleichgewicht des Systems wieder herzustellen. In Zellen sind viele Stoffwechselwege reversibel ($\Delta G \approx 0$) und die Richtung der Reaktion kann sich verschieben, wenn Reaktanten oder Produkte in die Zelle gelangen oder der Zelle entzogen werden. Jedoch gibt es auch irreversible Stoffwechselwege. Sie laufen nur in einer Richtung ab (in der $\Delta G < 0$ ist). Das erlaubt der Zelle, die Konzentrationen der Reaktanten und Produkte weit außerhalb deren Gleichgewichtskonzentrationsbereich aufrechtzuhalten.

K hängt von der Temperatur ab

Wie die Gleichgewichtskonstante sich mit der Temperatur ändert, ist durch Einsetzen von Gl. (1.11) in Gl. (1.15) und anschließendes Umformen ersichtlich:

$$\ln K_{\text{eq}} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.18)$$

wobei H° und S° Standardenthalpie und -entropie sind. Gl. (1.18) hat die Form einer Geradengleichung: $y = mx + b$. Durch eine **Auftragung nach van't Hoff** von $\ln K_{\text{eq}}$ gegen $1/T$ können aus den Messungen von Gleichgewichtskonstanten bei zwei (oder mehreren) unterschiedlichen Temperaturen die Werte von ΔH° und ΔS° (und folglich von ΔG°) bestimmt werden. Diese Methode ist meistens leichter durchführbar als die direkte kalorimetrische Messung von ΔH° und ΔS° (bei der die Reaktionswärme, q_p , gemessen wird).

In der Biochemie übliche Festlegungen für Standardzustände

Nach der in der physikalischen Chemie verwendeten Festlegung befindet sich ein gelöster Stoff im Standardzustand, wenn die Temperatur 25 °C, der Druck 101 325 Pa und seine **Aktivität** 1 betragen (die Aktivität eines Stoffes ist eine korrigierte Konzentrationsangabe, die sein nicht ideales Verhalten bei Konzentrationen höher als die einer unendlichen Verdünnung berücksichtigt).

Gewöhnlich sind bei den meisten biochemischen Reaktionen die Konzentrationen der Reaktionspartner so niedrig (in der Größenordnung von millimolar oder niedriger), dass ihre Aktivitätswerte sehr nahe bei den Werten der molaren Konzentrationen liegen. Da weiterhin biochemische Reaktionen bei nahezu neutralen pH-Werten ablaufen, haben Biochemiker eine etwas veränderte Festlegung für den Standardzustand getroffen:

- Der Aktivität von reinem Wasser wird ein Wert von eins zugewiesen, obgleich die Konzentration 55,5 M ist. Bei Reaktionen, die in verdünnten Lösungen mit Wasser als einem Reaktionspartner ablaufen, vereinfacht dieses Vorgehen den Ausdruck für die Freie Enthalpie, da der $[\text{H}_2\text{O}]$ -Term weggelassen werden kann. Im Wesentlichen geht der $[\text{H}_2\text{O}]$ -Term in den Wert der Gleichgewichtskonstanten mit ein.
- Der Wasserstoffionen (H^+)-Aktivität wird ein Wert von eins zugewiesen, wenn der physiologisch relevante pH-Wert von 7 vorliegt. Damit ist der biochemische Standardzustand durch einen pH-Wert von 7,0 charakterisiert (neutraler

Rechenbeispiel 1.3

Wie groß ist die Änderung der Freien Enthalpie der Reaktion A → B bei 37 °C, wenn $[A] = 10,0 \text{ mM}$ und $[B] = 0,100 \text{ mM}$? Verwenden Sie die Angaben aus Rechenbeispiel 1.2.

Verwenden Sie Gl. (1.15) und denken Sie daran, die einzusetzenden Einheiten der Konzentration sind Mol pro Liter.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[B]}{[A]} \\ \Delta G &= -15\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad + (8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &\quad \cdot (37 + 273 \text{ K}) \\ &\quad \cdot \ln(0,0001/0,01) \\ &= -15\,000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad - 11\,900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -26\,900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

pH-Wert, bei dem $[H^+] = 10^{-7} M$) und nicht wie der physikochemische Standardzustand durch den pH-Wert 0 ($[H^+] = 1 M$), bei dem viele biologische Substanzen nicht stabil sind.

- Der Standardzustand einer Substanz, die ein Säure-Base-Verhalten zeigt, ist als Summe der Konzentrationen ihrer natürlichen, bei pH 7 als Gemisch vorkommenden Arten von Ionen definiert. Im Gegensatz dazu beziehen sich physikochemische Festlegungen auf reine Stoffe, unabhängig davon, ob sie bei pH 0 wirklich vorkommen. Der Vorteil der biochemischen Festlegung ist, dass die Gesamtkonzentration einer Verbindung mit mehreren Ionisationszuständen, wie es auf die meisten Biomoleküle zutrifft, meistens leichter zu messen ist, als die ihrer einzelnen Ionenspezies. Da die Ionenzusammensetzung einer Säure oder Base jedoch mit dem pH-Wert variiert, gelten die Freien Standardenthalpien, die gemäß der biochemischen Konvention berechnet werden, nur für pH 7.

Nach der Biochemiekonvention werden die Änderungen der Freien Standardreaktionsenthalpien üblicherweise durch $\Delta G'$ symbolisiert, um sie von den physikochemischen Änderungen der Freien Standardenthalpie, ΔG° , zu unterscheiden. Wenn bei einer Reaktion weder H_2O , H^+ , noch eine ionisierbare Spezies beteiligt sind, dann ist $\Delta G' = \Delta G^\circ$.

Schlüsselbegriff –

Die Richtung, in der eine Reaktion abläuft

Sowohl die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie, die von den Konzentrationen der Reaktanten und Produkte abhängig ist, als auch die Änderung der Freien Standardenthalpie für diese Reaktion bestimmen, ob die Reaktion in Hin- oder Rückrichtung abläuft. Das Zufügen von Produkten oder das Entfernen von Reaktanten kann dazu führen, dass die Reaktion in die entgegengesetzte Richtung abläuft.

1.3.5 Das Leben erreicht Homöostase, indem es den Gesetzen der Thermodynamik gehorcht

Es gab eine Zeit, da glaubten Biologen, dass Leben, mit seiner ihm eigenen Komplexität und Ordnung, sich den Gesetzen der Thermodynamik entzieht. Jedoch bestätigen sorgfältige Messungen an lebenden Tieren die durch den Ersten Hauptsatz vorausgesagte Erhaltung von Energie. Offensichtlich ist eine experimentelle Beweisführung für den Zweiten Hauptsatz praktisch nicht durchführbar, da dies eine Zerlegung eines Organismus in seine molekularen Komponenten erfordert, was unweigerlich zu seinem Tod führen würde. Dass die Entropie lebender Materie geringer ist als die der Bestandteile, aus denen sie sich zusammensetzt, kann somit nur behauptet werden. *Leben ist deshalb möglich, weil ein System (ein lebender Organismus) für den Preis einer zunehmenden Unordnung seiner Umgebung in einen Zustand größerer Ordnung übergehen kann* (Gl. (1.6)). Mit anderen Worten, die Gesamtentropie eines Systems und seiner Umgebung nimmt zu, wie es der zweite Hauptsatz der Thermodynamik verlangt. Lebende Organismen bringen Ordnung hervor, indem sie die Ordnung der von ihnen verbrauchten (abgebauten) Nährstoffe erniedrigen. Damit ist der Entropiegehalt von Nahrung ebenso bedeutsam wie ihr Enthalpiegehalt.

Lebende Organismen sind offene Systeme

Die klassische Thermodynamik lässt sich in erste Linie auf reversible Prozesse in **abgeschlossenen** und **geschlossenen Systemen** anwenden. Erstere können weder Materie noch Energie, letztere nur Energie mit der Umgebung austauschen. Ein isoliertes System nähert sich zwangsläufig einem Gleichgewichtszustand. Wenn z. B. seine Reaktanten im Überschuss vorliegen, wird die Hinreaktion so lange schneller als die Rückreaktion ablaufen, bis das Gleichgewicht erreicht ist ($\Delta G = 0$). An diesem Punkt halten sich Hin- und Rückreaktion genau die Waage. Im Gegensatz dazu können **offene Systeme**, welche mit ihrer Umgebung sowohl Materie als auch Energie austauschen, nie in einem solchen Gleichgewicht sein, solange dieser Austausch andauert.

Lebende Systeme, die Nahrung aufnehmen, Abfallprodukte ausscheiden, Arbeit leisten und Wärme erzeugen, sind offene Systeme und können daher nie im Gleichgewicht sein. Sie nehmen kontinuierlich Nährstoffe hoher Enthalpie und niedriger

Entropie auf, die sie zu Abfallprodukten niedriger Enthalpie und hoher Entropie umwandeln. Die bei diesen Prozessen freigesetzte Freie Enthalpie ermöglicht die zellulären Aktivitäten, die den für Leben charakteristischen hohen Ordnungszustand herstellen und aufrechterhalten. Wird dieser Prozess unterbrochen, dann geht das System letztendlich in ein Gleichgewicht über, das für Lebewesen den Tod bedeutet. Ein Beispiel für den Energiefluss in einem offenen System ist in Abb. 1.11 bildlich dargestellt. Durch Photosynthese wandeln Pflanzen Strahlungsenergie der Sonne, der primären Energiequelle für das Leben auf der Erde, in die chemische Energie von Kohlenhydraten und anderen organischen Stoffen um. Die Pflanzen oder die Tiere, die diese fressen, metabolisieren diese Substanzen, um damit Energie für Leistungen wie die Synthese von Biomolekülen, zelluläre Bewegungsvorgänge und die Aufrechterhaltung intrazellulärer Ionenkonzentrationen bereitzustellen.

Lebewesen halten ein Fließgleichgewicht aufrecht

Auch in einem System, das sich nicht im Gleichgewicht befindet, unterliegt der Fluss von Materie und Energie den Gesetzen der Thermodynamik. Zum Beispiel bewegen sich Stoffe von Stellen hoher zu denen niedriger Konzentration. Auf diese Weise nimmt Blut in den Lungen O_2 auf – das dort ausreichend vorhanden ist – und setzt es in den Geweben frei. Dort ist O_2 nur in geringen Konzentrationen vorhanden.

Lebende Systeme sind dadurch charakterisiert, dass sie sich in einem **Fließgleichgewicht** (engl.: *steady state*) befinden. Dies bedeutet, dass alle Flüsse in dem System konstant sind, sodass das System die **Homöostase** erreicht (sich nicht mit der Zeit ändert). Ein Beispiel für Stoffwechselhomöostase bei Säugetieren ist die hormonelle Steuerung des Blutglucosespiegels innerhalb fester Grenzen sowohl bei Hungerszeiten als auch bei üppigen Mahlzeiten (Abschn. 22.2). Der Energiefluss in der Biosphäre (Abb. 1.11) stellt ein Beispiel für solch ein offenes System im Fließgleichgewichtszustand dar. Geringe Störungen des Fließgleichgewichtes verursachen Veränderungen bei den Flüssen, die das Fließgleichgewicht dann

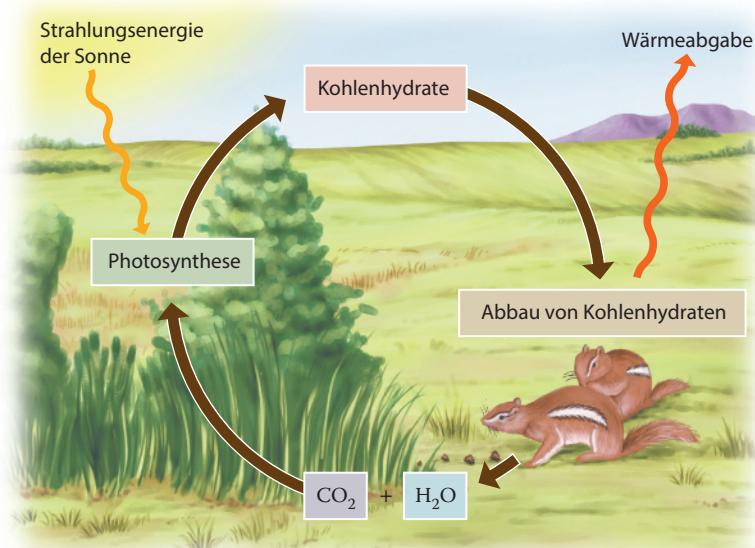


Abb. 1.11 Energiefluss in der Biosphäre. Pflanzen verwenden die Strahlungsenergie der Sonne, um aus der Reaktion von CO_2 und H_2O Kohlenhydrate zu synthetisieren. Pflanzen oder die Tiere, die sich von diesen ernähren, machen letztendlich beim Stoffwechsel der Kohlenhydrate die in ihnen gespeicherte Freie Enthalpie verfügbar, wobei CO_2 und H_2O wieder an die Umgebung abgegeben werden.

Verständnisfragen zu Abschnitt 1.3

1. Fassen Sie die Beziehung zwischen Energie (U), Wärme (q) und Arbeit (w) zusammen.
2. Nennen Sie den Ersten und Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Verwenden Sie die Analogie zu einem Geschirrschrank, um ein System mit geringer und hoher Entropie zu beschreiben.
3. Erklären Sie, wieso Änderungen der Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS) die Spontaneität eines Vorgangs bestimmen.
4. Wie hängen die Geschwindigkeit eines Prozesses und seine thermodynamische Spontaneität zusammen?
5. Was ist die Freie Reaktionsenthalpie im Gleichgewicht?
6. Schreiben Sie die Gleichung für die Beziehung von ΔG° mit K_{eq} .
7. Schreiben Sie die Gleichung für die Beziehung von ΔG und ΔG° mit den Konzentrationen der Reaktionspartner und Produkten.
8. Erklären Sie, wie Biochemiker den Standardzustand eines gelösten Stoffes festlegen.
9. Erklären Sie, wie Organismen einen Gleichgewichtszustand vermeiden, während sie einen Fließgleichgewichtszustand aufrechterhalten.
10. Wie beeinflussen Enzyme die Geschwindigkeit einer Reaktion und die Freie Reaktionsenthalpieänderung?

wieder herstellen (die globale Erwärmung könnte die Homöostase der Biosphäre verändern). In allen lebenden Systemen ist der Energiefluss ausschließlich „bergab“ gerichtet ($\Delta G < 0$). Hinzu kommt, dass natürlichen Vorgängen ein dissipativer (energieaufnehmend) Charakter innewohnt, sodass die Ausbeute an Freier Enthalpie bei einem biochemischen Vorgang nie dem maximalen Wert entspricht und somit immer etwas Energie an die Umgebung verloren geht.

Biochemische Reaktionen werden durch Enzyme katalysiert

Potentiell können nahezu alle molekularen Komponenten eines Organismus miteinander reagieren. Viele dieser Reaktionen sind thermodynamisch begünstigt (spontan). Doch tatsächlich laufen nur ein Bruchteil aller möglichen Reaktionen in einem Organismus in wahrnehmbarem Ausmaß ab. Wie wir noch sehen werden (Abschn. 11.2), hängt die Geschwindigkeit einer einzelnen Reaktion nicht nur von der Differenz der Freien Enthalpie zwischen Ausgangs- und Endzustand ab, sondern auch von dem konkreten Reaktionsablauf, durch den die Reaktanten in Produkte umgewandelt werden. Lebende Organismen nutzen dabei **Katalysatoren**, d. h. Substanzen, welche die Geschwindigkeit erhöhen, mit der sich eine Reaktion dem Gleichgewicht nähert, ohne dass das ΔG der Reaktion beeinflusst wird und ohne dass der Katalysator nach der Reaktion verändert vorliegt. Biologische Katalysatoren werden als **Enzyme**, die in den meisten Fällen Proteine sind, bezeichnet (RNA-Katalysatoren nennt man auch **Ribozyme**).

Enzyme beschleunigen biochemische Reaktionen durch physische Wechselwirkung mit den Reaktanten und Produkten und führen dadurch zu einem günstigeren Reaktionsweg für deren gegenseitige Umwandlung. Indem Enzyme die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass die Reaktanten miteinander produktive Wechselwirkungen eingehen, beschleunigen sie die Reaktionen. Reaktionen mit positiven ΔG -Werten können auch durch Enzyme nicht ermöglicht werden.

Der Energiefluss wird in jeder Zelle durch eine Fülle von Enzymen vermittelt. Wenn Enthalpie aufgenommen, gespeichert oder auch zur Durchführung zellulärer Arbeit verwendet wird, kann sie dabei auf andere Moleküle übertragen werden. Von daher ist man geneigt, Freie Enthalpie als etwas anzusehen, das in einer chemischen Bindung konserviert ist. Aber chemische Energie kann entsprechend dem Bedarf der Organismen und in Abhängigkeit von der biochemischen Maschinerie, mit der sie durch die Evolution ausgestattet wurden, auch in Wärme, elektrische Arbeit, osmotische Arbeit oder in mechanische Arbeit transformiert werden.

Zusammenfassung**1.1 Der Ursprung des Lebens**

Zum Ursprung des Lebens wird ein Modell vorgeschlagen, nach dem Organismen letztendlich aus einfachen organischen Molekülen hervorgingen. Durch Polymerisation bildeten diese komplexere Moleküle, die in der Lage waren, sich selbst zu replizieren.

1.2 Zelluläre Strukturen

- Kompartimentierung führte zu Zellen, die Stoffwechselreaktionen zur Synthese von Biomolekülen und zur Bereitstellung von Energie entwickelten.
- Zellen sind durchweg entweder prokaryotischer oder eukaryotischer Natur. Eukaryotische Zellen enthalten eine Vielfalt membranumschlossener Organellen.
- Auf der Basis phylogenetischer Beweisführung werden Organismen in drei große Domänen eingeteilt: Archaea, Bacteria (Eubakterien) und Eukarya.
- Die Evolution der Arten erfolgt durch natürliche Auslese.

1.3 Thermodynamik

- Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik (Energie bleibt erhalten) und der Zweite Hauptsatz (spontane Vorgänge steigern die Unordnung des Universums) gelten auch für biochemische Prozesse. Die Spontaneität eines Vorgangs wird durch die Änderung der Freien Enthalpie ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) bestimmt: Bei spontanen Reaktionen ist $\Delta G < 0$ und bei nicht spontanen ist $\Delta G > 0$.
- Die Gleichgewichtskonstante und die Änderung der Freien Standardenthalpie eines Prozesses stehen miteinander in Beziehung.
- Lebende Organismen sind offene Systeme, die ein Fließgleichgewicht aufrechterhalten (Homöostase).

Wichtige Begriffe

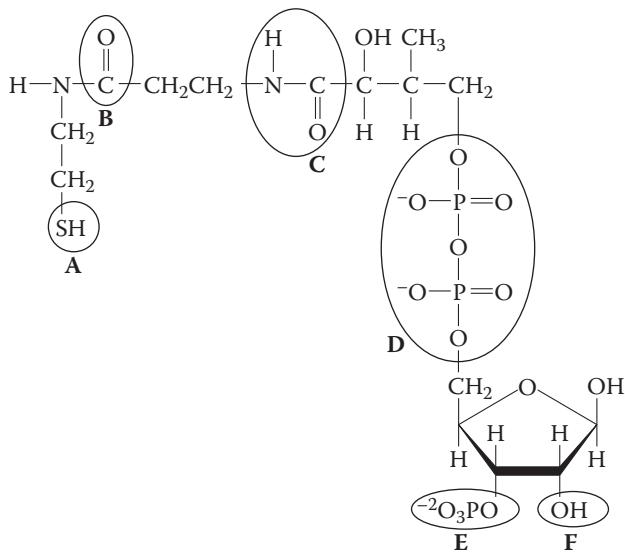
präbiotisches Zeitalter	Vakuole	<i>S</i>
organische Verbindung	Cytosol	k_B
funktionelle Gruppe	Cytoskelett	<i>G</i>
Bindung	Taxonomie	exergon
Polymer	Phylogenie	endergon
Kondensationsreaktion	Archaea	Gleichgewicht
Hydrolyse	Bacteria (Eubakterien)	reversible Reaktion
Monomer	Eukarya	irreversible Reaktion
natürliche Auslese	Methanogene	energetisch günstige Reaktionen
Replikation	Halobakterien	energetisch ungünstige Reaktionen
Vesikel	Thermophile	Zustandsfunktion
Kompartimentierung	Symbiose	<i>in vivo</i>
Stoffwechselwege	Mutation	Standardzustand
Vorstufe	Thermodynamik	\overline{G}_A
Katalysator	System	\overline{G}_A°
Eukaryot	Umgebung	Gleichgewichtskonstante
Zellkern	<i>U</i>	Prinzip von Le Châtelier
Prokaryot	<i>q</i>	Auftragung nach van't Hoff
Virus	<i>w</i>	Aktivität
Organelle	<i>H</i>	abgeschlossenes System
endoplasmatisches Reticulum	q_p	geschlossenes System
Golgi-Apparat	Da	offenes System
Mitochondrium	kDa	Fließgleichgewicht
Chloroplast	Molekulargewicht, M_r	Homöostase
Lysosom	spontaner Vorgang	Enzym
Peroxisom	<i>W</i>	Ribozym

Aufgaben

Übungen

1.1 Welche der funktionellen Gruppen in Tab. 1.3 verleihen einem Molekül eine positive Ladung? Welche verleihen einem Molekül eine negative Ladung?

1.2 Identifizieren Sie die eingekreisten funktionellen Gruppen und Bindungen im abgebildeten Molekül.



1.3 Welche Reaktionen sind eher durch eine Zunahme der Entropie gekennzeichnet: Kondensationsreaktionen oder Hydrolysereaktionen?

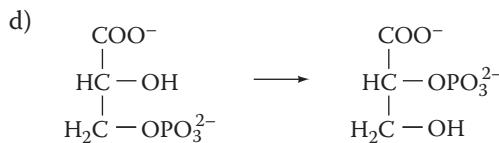
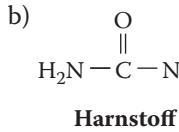
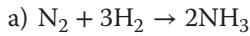
1.4 Das Bakterium *Thiomargarita namibiensis* (Durchmesser 0,1 bis 0,3 mm) ist für das menschliche Auge sichtbar. Wie verhält sich seine Größe zu der Größe von typischen Prokaryotenzellen? Wie ist seine Größe im Verhältnis zu einer typischen Eukaryotenzelle?

1.5 Welcher Gruppe von Prokaryoten sind Eukaryoten näher verwandt, wenn man Molekülsequenzanalysen zugrunde legt?

1.6

- a) Hat bei 0 °C flüssiges Wasser oder Eis die größere Entropie?
- b) Wie unterscheidet sich, wenn überhaupt, die Entropie von Eis bei -5 °C von der bei -50 °C?

1.7 Nimmt die Entropie bei den folgenden Prozessen zu oder ab?



3-Phosphoglycerat **2-Phosphoglycerat**

1.8 Kann eine Reaktion ablaufen, wenn die Entropie des Systems abnimmt und die Enthalpie zunimmt?

1.9 Sind die folgenden Aussagen wahr oder falsch?

- a) Eine Reaktion wird spontan genannt, wenn sie sowohl vorwärts als auch rückwärts ablaufen kann.
- b) Eine spontane Reaktion verläuft immer sehr rasch.
- c) Eine nicht spontane Reaktion verläuft in der umgekehrten Richtung spontan.
- d) Ein spontaner Vorgang kann mit einem Verlust an Entropie einhergehen.

1.10 Betrachten Sie eine Reaktion mit $\Delta H = 15 \text{ kJ}$ und $\Delta S = 50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Verläuft die Reaktion spontan:

- a) bei 10 °C,
- b) bei 80 °C?

1.11 Für eine Reaktion $\text{A} \rightarrow \text{B}$ tritt eine Enthalpieänderung von $-7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und eine Entropieänderung von $-25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Wird diese Reaktion bei 298 K spontan ablaufen? Falls nein, muss die Temperatur erhöht oder erniedrigt werden, damit die Reaktion ablaufen kann?

1.12 Wenn sich die Reaktion $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ im Gleichgewicht befindet, betragen die Konzentrationen der Reaktanten und Produkte $[\text{A}] = 2 \text{ mM}$, $[\text{B}] = 3 \text{ mM}$ und $[\text{C}] = 9 \text{ mM}$. Wie groß ist die Änderung der Freien Standardreaktionsenthalpie?

1.13 Berechnen Sie $\Delta G^\circ'$ für die Reaktion $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ bei 25 °C. Die Gleichgewichtskonzentrationen sind $[\text{A}] = 10 \mu\text{M}$, $[\text{B}] = 15 \mu\text{M}$, $[\text{C}] = 3 \mu\text{M}$ und $[\text{D}] = 5 \mu\text{M}$. Ist die Reaktion bei Standardbedingungen exergon oder endergon?

1.14 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion: $\text{Glucose-1-Phosphat} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glucose} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ bei pH 7,0 und 25 °C ($\Delta G^\circ' = -20,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.15 Für die Isomerisierungsreaktion Glucose-1-Phosphat ($\text{G1P} \rightleftharpoons \text{Glucose-6-phosphat}$) ist $\Delta G^\circ' = -7,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Berechnen Sie das Verhältnis von $[\text{G1P}]$ zu $[\text{G6P}]$ für das Gleichgewicht bei 25 °C.

Anspruchsvolle Aufgaben

1.16 Warum stellt die Zellmembran keine absolute Barriere zwischen Cytoplasma und äußerer Umgebung dar?

1.17 Der größte Teil des Zellvolumens von *T. namibiensis* (siehe Aufgabe 1.4) wird von einer großen zentralen Vakuole eingenommen. Warum überraschte Forscher die Entdeckung, dass eine Bakterienzelle eine Vakuole enthält?

1.18 Ein kugelförmiges Bakterium mit einem Durchmesser von $1\text{ }\mu\text{m}$ enthält zwei Moleküle eines bestimmten Proteins. Wie hoch ist die molare Konzentration dieses Proteins?

1.19 Wie viele Glucosemoleküle enthält die in Aufgabe 1.18 beschriebene Zelle bei einer intrazellulären Glucosekonzentration von $1,0\text{ mM}$?

1.20 Für die Umsetzung des Reaktanten A zum Produkt B beträgt die Enthalpieänderung $7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Entropieänderung $20\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Oberhalb welcher Temperatur verläuft die Reaktion spontan?

1.21 Die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion $\text{Q} \rightarrow \text{R}$ beträgt 25.

a) In welche Richtung verläuft die Reaktion, wenn $50\text{ }\mu\text{M}$ von Q mit $50\text{ }\mu\text{M}$ von R gemischt werden? Entsteht mehr Q oder mehr R?

b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von Q und R.

1.22 Bei 10°C ist K_{eq} einer Reaktion 100. Bei 30°C ist K_{eq} 10. Nimmt die Enthalpie während der Reaktion zu oder ab?

1.23 Zwei biochemische Reaktionen besitzen bei $T_1 = 298\text{ K}$ die gleiche Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq}} = 5 \times 10^8$. Für die erste Reaktion ist $\Delta H^\circ = -28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, für die zweite Reaktion ist $\Delta H^\circ = +28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die zwei Reaktionen verwenden dieselben Reaktanten. Ein Laborkollege empfiehlt, dass mehr Reaktanten durch Absenken der Temperatur bei Reaktion 2 reagieren als bei Reaktion 1. Hat er recht? Warum bzw. warum nicht? Wie tief muss die Temperatur gesenkt bzw. wie hoch erhöht werden, um den Wert von K_2/K_1 von 1 auf 10 zu steigern?

Noch mehr zum Erkunden

Schlagen Sie die Begriffe Methanogene (Methanbildner) und methanotrophe Bakterien nach. Wo kommen solche Organismen vor? Fassen Sie zusammen, wie sie Stoffe und Energie aus ihrer Umgebung aufnehmen. Zeichnen Sie ein Diagramm, um die Stoffwechselabhängigkeiten von Methanogenen und methanotrophen Bakterien zu verdeutlichen.

Literatur

Ursprung und Evolution von Leben

Anet, F.A.L. (2004). The place of metabolism in the origin of life, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 8: 654–659. [Eine Diskussion der Hypothese, dass Leben aus sich selbst replizierenden Systemen oder aus einem Ensemble katalytischer Polymere entstanden ist.]

Bada, J.L. und Lazcano, O. (2003). Prebiotic soup – revisiting the Miller experiment. *Science* 300: 745–756.

McNichol, J. (2008). Primordial soup, fool's gold, and spontaneous generation. *Biochem. Mol. Biol. Ed.* 36: 255–261. [Eine kurze Einführung in die Theorie, Geschichte und Philosophie der Suche nach dem Ursprung des Lebens.]

Nisbet, E.G. und Sleep, N.H. (2001). The habitat and nature of early life, *Nature* 409: 1083–1091. [Stellt einige der Hypothesen zur Entstehung des Lebens auf der Uerde vor, einschließlich der Möglichkeit, dass Leben in Hydrothermalquellen entstanden ist.]

Zellen

Reece, J.B., Urry, L.A., Cain, M.L. und Wasserman, S.A. (2014). *Campbell Biology*, 10. Aufl., Benjamin/Cummings. [In diesem und vielen anderen Biologielehrbüchern können weitere Details zum Aufbau von Pro- und Eukaryoten gefunden werden.]

DeLong, E.F. und Pace, N.R. (2001). Environmental diversity of bacteria and archaea. *Syst. Biol.* 593: 470–478. [Beschreibt die Schwierigkeiten bei der Taxonomie der Mikroorganismen innerhalb der drei Domänen.]

Goodsell, D.S. (2009). *The Machinery of Life*, 2. Aufl., Springer.
Lodish, H., Berk, A., Kaiser, C.A., Krieger, M., Bretscher, A., Ploegh, H., Amon, A. und Scott, M.P. (2012). *Molecular Cell Biology*, 7. Aufl., W.H. Freeman. [In diesem und anderen Zellbiologielehrbüchern findet man ausführliche Darstellungen von Zellstrukturen.]

Thermodynamik

Kuriyan, J., Konforti, B. und Wemmer, D. (2013). *The Molecules of Life. Physical and Chemical Principles*, Kapitel 6–10, Garland Science.
Tinoco Jr, I., Sauer, K., Wang, J.C., Puglisi, J.C., Harbison, G. und Rovnyak, D. (2014). *Physical Chemistry, Principles and Applications in Biological Sciences*, 5. Aufl., Kapitel 2–4, Prentice-Hall. [Viele Physikalische-Chemie-Texte behandeln Thermodynamik im Detail.]
van Holde, K.E., Johnson, W.C. und Ho, P.S. (2006). *Principles of Physical Biochemistry*, 2. Aufl., Kapitel 2 und 3, Prentice-Hall.