



# Chemie für Mediziner

2., aktualisierte Auflage

Carsten Schmuck  
Bernd Engels  
Tanja Schirmeister  
Reinhold Fink

**EXTRAS  
ONLINE**



den, wenn also die Hinreaktion vollständig ablaufen würde (► Abbildung 5.10). Für die obige Reaktion müssten also a Mol A mit b Mol B vollständig zu c Mol und d Mol D reagieren. Dies ist bei der realen Gleichgewichtsreaktion, bei der die Reaktion (scheinbar) zum Stillstand kommt, bevor alle Edukte verbraucht sind, aber gerade nicht der Fall. Wie hängt  $\Delta_R G^\circ$  nun mit der Triebkraft  $\Delta_R G$  einer tatsächlichen Reaktionsmischung zusammen? Entsprechend der nachfolgenden Gleichung entspricht  $\Delta_R G^\circ$  gerade genau dann der Triebkraft der Reaktion (also  $\Delta_R G$ ), wenn  $Q = 1$  und somit  $\ln Q = 0$  ist. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn alle Reaktionspartner, Edukte und Produkte, in einer Konzentration von genau 1 mol/L vorliegen, was genau der Definition der physikalischen Standardbedingungen entspricht.

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln 1$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ \quad \text{unter Standardbedingungen}$$

Deswegen haben wir bisher immer davon gesprochen, dass  $\Delta_R G^\circ$  die Triebkraft einer chemischen Reaktion unter Standardbedingungen darstellt.  $\Delta_R G^\circ$  hat für jede chemische Reaktion – unabhängig von der realen Zusammensetzung der tatsächlichen Reaktionsmischung – einen festen, konstanten Zahlenwert und eignet sich daher zum Vergleich verschiedener Reaktionen miteinander.  $\Delta_R G^\circ$  macht aber keine Aussage darüber, wie weit zum Beispiel ein tatsächlich vorliegendes, reales Reaktionsgemisch noch von der Gleichgewichtslage entfernt ist. Dafür muss man sich  $\Delta_R G$  anschauen.

### MERKE

$\Delta_R G^\circ$ : für jede Reaktion eine charakteristische Konstante

$\Delta_R G$ : konzentrationsabhängige Variable, deren Wert sich im Verlauf der Reaktion ändert

Als Variable, die von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung abhängt, verändert sich  $\Delta_R G$  im Verlauf der Reaktion und erreicht letztendlich im Gleichgewicht den Wert null. Aus  $\Delta_R G = 0$  und  $Q = K$  ergibt sich folgender wichtiger Zusammenhang zwischen  $\Delta_R G^\circ$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K$ :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]_{\text{Gl}}^c \cdot [D]_{\text{Gl}}^d}{[A]_{\text{Gl}}^a \cdot [B]_{\text{Gl}}^b} = 0 \quad \text{im Gleichgewicht}$$

$$\Rightarrow \Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]_{\text{Gl}}^c \cdot [D]_{\text{Gl}}^d}{[A]_{\text{Gl}}^a \cdot [B]_{\text{Gl}}^b}$$

$$\Rightarrow \Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_c$$

In der Regel lässt man den Index „Gl“ bei den Stoffmengenkonzentrationen im MWG weg und schreibt nur  $[X]$ . Gemeint ist aber diejenige Konzentration nach Erreichen des Gleichgewichtes und nicht die vorgegebenen Startkonzentrationen zu Beginn einer Reaktion.

		$K$	$\Delta_R G^\circ$	Gleichgewicht liegt
$A + B \rightleftharpoons C + D$		$> 1$	$< 0$	rechts
$A + B \rightleftharpoons C + D$		$= 1$	$= 0$	genau in der Mitte
$A + B \rightleftharpoons C + D$		$< 1$	$> 0$	links

Je nach Lage des chemischen Gleichgewichtes (charakterisiert durch  $\Delta_R G^\circ$ ) bildet sich bei einer Reaktion mehr oder weniger Produkt, das Gleichgewicht liegt also mehr oder weniger stark auf der Seite der Produkte („rechts“). Um bei einer einfachen chemischen Reaktionen  $A \rightarrow B$  einen vernünftigen Umsatz zu erzielen, also eine Ausbeute an Produkt von mehr als zum Beispiel 90 Prozent, muss  $K > 9$  und  $\Delta_R G^\circ < -5,4$  kJ/mol (bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ) sein (► Tabelle 5.4).

% Edukt A	% Produkt B	$K$	$\Delta_R G^\circ$ in kJ/mol
50	50	1	0
25	75	3	-2,7
10	90	9	-5,4
1	99	99	-11,4
0,1	99,9	999	-17,1

**Tabelle 5.4:** Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches und der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der Gibbs Standardreaktionsenergie  $\Delta_R G^\circ$  bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$

### Rechenbeispiel

Wir betrachten eine einfache Reaktion  $A \rightarrow B$ . Wie ist die prozentuale Zusammensetzung einer Reaktionsmischung im Gleichgewicht, wenn die Gleichgewichtskonstante  $K$  einen Wert von 1,53 hat?



Zuerst stellen wir das Massenwirkungsgesetz auf:

$$K = 1,53 = \frac{[B]}{[A]} = \frac{1,53}{1}$$

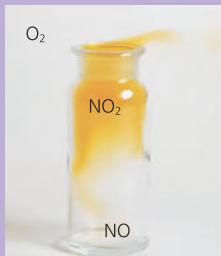
Da uns nur die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsmischung interessiert, können wir einfach von einer hypothetischen Reaktionsmischung ausgehen, für die im Gleichgewicht  $[B] = 1,53 \text{ mol/L}$  und  $[A] = 1 \text{ mol/L}$  seien. Diese Zusammensetzung entspricht dem  $K$ -Wert von 1,53. Genauso könnten wie auch eine Gleichgewichtsmischung mit  $[B] = 4,59 \text{ mol/L}$  und  $[A] = 3 \text{ mol/L}$  annehmen. Aber warum soll man unnötig kompliziert rechnen?

Wir gehen nun von einer Reaktionsmischung mit einem Volumen von 1 L aus. Für die Berechnung der prozentualen Zusammensetzung ist das tatsächliche Volumen unerheblich. Das wäre nur von Bedeutung, wenn wir die absoluten Mengen in der Gleichgewichtsmischung berechnen sollten. Wir können also jedes beliebige Volumen annehmen und nehmen daher das einfachste, also 1 L. Die gesamte Stoffmenge in dieser hypothetischen Reaktionsmischung ist dann 2,53 mol (1,53 mol B und 1 mol A). Die prozentuale Zusammensetzung beträgt also:

$$\text{Prozent B} = \frac{1,53}{2,53} \cdot 100 = 60,5 \%$$

$$\text{Prozent A} = \frac{1}{2,53} \cdot 100 = 39,5 \%$$

### BEISPIEL: Rechnen mit $\Delta_R G^\circ$ und $K$



Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>  
Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

In den 1980er Jahren wurde entdeckt, dass „Nitropräparate“, die unter anderem zur Behandlung von Herzinfarkten eingesetzt werden, dadurch wirken, dass aus ihnen im menschlichen Körper Stickstoffmonoxid NO entsteht, das gefäßerweiternd wirkt (► Kapitel 2.5). An der Luft wird NO von Sauerstoff O<sub>2</sub> sofort zu braunrotem Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> oxidiert (► Kapitel 7). Gemische aus NO und NO<sub>2</sub> bezeichnet man allgemein als „nitrose Gase“.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K$  für diese Reaktion aus den gegebenen thermodynamischen Daten (► Tabelle 5.5).

	NO (g)	O <sub>2</sub> (g)	NO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ in kJ/mol	90,4	0	33,9
$S^\circ$ in J/mol K	210,7	205,2	240,62

Tabelle 5.5: Thermodynamische Daten für die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub>

1. Schritt: Aufstellen einer abgestimmten chemischen Reaktionsgleichung:



2. Schritt: Berechnung von  $\Delta_R G^\circ$  aus den angegebenen thermodynamischen Daten:

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ$$

$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H^\circ (\text{Edukte})$$

$$\Delta_R S^\circ = \sum S^\circ (\text{Produkte}) - \sum S^\circ (\text{Edukte})$$

$$\Delta_R H^\circ = 2 \cdot (33,9) - 0 - 2 \cdot 90,4 = -113 \text{ kJ/mol} \text{ (= exotherme Reaktion)}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 240,62 - 205,2 - 2 \cdot 210,7 = -145,36 \text{ J/(mol} \cdot \text{K}) = -0,1454 \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)}$$

Bei  $T = 298 \text{ K}$  folgt daraus  $\Delta_R G^\circ = -113 - 298 \cdot (-0,1454) = -69,7 \text{ kJ/mol} = -697000 \text{ J/mol}$ . Achtung, diese Angabe bezieht sich auf den angegebenen molaren Formelumsatz, also auf die Darstellung von 2 Mol  $\text{NO}_2$ .

3. Schritt: Berechnung von  $K$  aus  $\Delta_R G^\circ$

$$\Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}}$$

Wichtig: Man muss darauf achten, dass  $\Delta_R G^\circ$  in J und nicht in kJ eingesetzt wird, da die Gaskonstante  $R$  in der Einheit  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  eingesetzt wurde. Somit ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante für obige Reaktion von

$$K = 1,65 \cdot 10^{12}$$

Diese Gleichgewichtskonstante bezieht sich genau auf die in der Reaktionsgleichung angegebene Umsetzung, also die Darstellung von 2 Mol  $\text{NO}_2$  aus 2 Mol  $\text{NO}$ .



$$\Delta_R G^\circ = -69,7 \text{ kJ/mol} \quad \text{und somit} \quad K = 1,65 \cdot 10^{12}$$

Genauso wie Energieangaben von der Formulierung der Reaktionsgleichung abhängen, ändern sich auch die  $K$ -Werte, wenn man von einem anderen Formelumsatz ausgeht. Betrachtet man die Darstellung von nur einem Mol  $\text{NO}_2$ , erhält man einen  $K$ -Wert, der die Wurzel aus obigem Zahlenwert darstellt, da auch  $\Delta_R G^\circ$  nur halb so groß ist.



$$\Delta_R G^\circ = -34,85 \text{ kJ/mol} \quad \text{und somit} \quad K = 1,28 \cdot 10^6$$

## Das Prinzip des kleinsten Zwanges

5.9

Wie wir bei der Betrachtung der Ammoniaksynthese gesehen haben, sind Gleichgewichtskonstanten nicht immer günstig. Bei  $500^\circ\text{C}$  beträgt  $K_p = 10^{-5}$ , das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite der Edukte. Gibt es nun eine Möglichkeit, die Gleichgewichtslage zu verändern, also das Gleichgewicht stärker auf die Produktseite hin zu verschieben? Wir wissen bereits, dass die Lage eines chemischen Gleichgewichtes abhängig ist von den herrschenden äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur). Verändert man diese Bedingungen, dann verschiebt sich auch das Gleichgewicht und zwar immer so, dass das System dieser äußeren Störung ausweicht (**Prinzip von Le Châtelier** oder Prinzip des kleinsten Zwanges).

**DEFINITION****Prinzip von Le Châtelier**

Wird ein im chemischen Gleichgewicht befindliches System durch eine Änderung von Temperatur, Druck oder Konzentrationen einzelner Reaktionsteilnehmer gestört, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass dieser Störung entgegengewirkt wird.

Die Störung eines Gleichgewichtes kann man im Wesentlichen auf drei Arten erreichen:

- Änderung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer
- Änderung von Druck oder Volumen (bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind)
- Temperaturänderung

Betrachten wir diese drei Punkte im Einzelnen.

### 5.9.1 Änderung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer

Ein chemisches Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht. Erhöhen wir bei einem sich im Gleichgewicht befindlichen System zum Beispiel die Konzentration der Edukte, so liegt kein Gleichgewichtszustand mehr vor. Es ist zu viel Edukt vorhanden. Da die Gleichgewichtskonstante  $K$  einer chemischen Reaktion von den Konzentrationen unabhängig ist, folgt aus dem MWG, dass so lange vermehrt Edukt zu Produkt reagiert, bis der Reaktionsquotient  $Q$  wieder der Gleichgewichtskonstanten  $K$  entspricht (► Tabelle 5.6). Umgekehrt verschiebt sich ein Gleichgewicht auf die Eduktseite, wenn wir ein Produkt hinzugeben. Entfernen wir hingegen ein Produkt aus dem Reaktionsgemisch, so wird das Gleichgewicht wiederum nach rechts verschoben, das Produkt bildet sich nach.

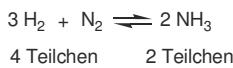
$A + B \rightleftharpoons C + D$	Veränderung der Gleichgewichtslage
Zugabe von A oder B	Verschiebung nach rechts
Entfernung von A oder B	Verschiebung nach links
Zugabe von C oder D	Verschiebung nach links
Entfernung von C oder D	Verschiebung nach rechts

**Tabelle 5.6:** Einfluss von Konzentrationsänderungen auf die Gleichgewichtslage

Erhöht man die Konzentrationen aller Edukte gleichermaßen, wird zwar absolut mehr Produkt gebildet, aber die prozentuale Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung ändert sich natürlich nicht.

Dies macht man sich bei der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch zunutze. Da bei der Reaktion entstehende  $\text{NH}_3$  wird kontinuierlich durch Verflüssigung aus dem Gleichgewicht entfernt. Das ist möglich, da der Siedepunkt von  $\text{NH}_3$  deutlich höher ( $-33^\circ\text{C}$ ) als der von  $\text{N}_2$  ( $-196^\circ\text{C}$ ) oder  $\text{H}_2$  ( $-253^\circ\text{C}$ ) ist. Aufgrund des MWG muss ständig Ammoniak nachgebildet werden und nach und nach reagieren die gesamten Edukte vollständig ab.

### 5.9.2 Änderung von Druck oder Volumen



Erhöhen wir beim Ammoniakgleichgewicht den äußeren Druck (oder verringern wir das Volumen, was auf das Gleiche hinausläuft), so versucht das System wiederum, diesem Zwang auszuweichen. Wir wissen, dass der Druck von der Teilchenzahl abhängt (► Kapitel 3.6). Um den Druck zu vermindern, muss also die Teilchenzahl verringert werden. Bei der Ammoniaksynthese stehen vier Eduktmolekülen nur zwei Produktmoleküle gegenüber. Das System kann also dem äußeren Zwang, der Druckerhöhung, dadurch ausweichen, dass sich das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Umgekehrt würde eine Druckerniedrigung (oder Volumenerhöhung) das Gleichgewicht auf die Eduktseite verschieben. Die Ammoniaksynthese wird daher technisch bei einem Druck von 30 MPa (= 300 bar) und einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  durchgeführt. Diese Bedingungen erfordern technisch einen sehr hohen Aufwand. Großtechnische Anlagen zur Ammoniaksynthese stellten daher Pionierleistungen des Maschinen- und Anlagenbaus dar.

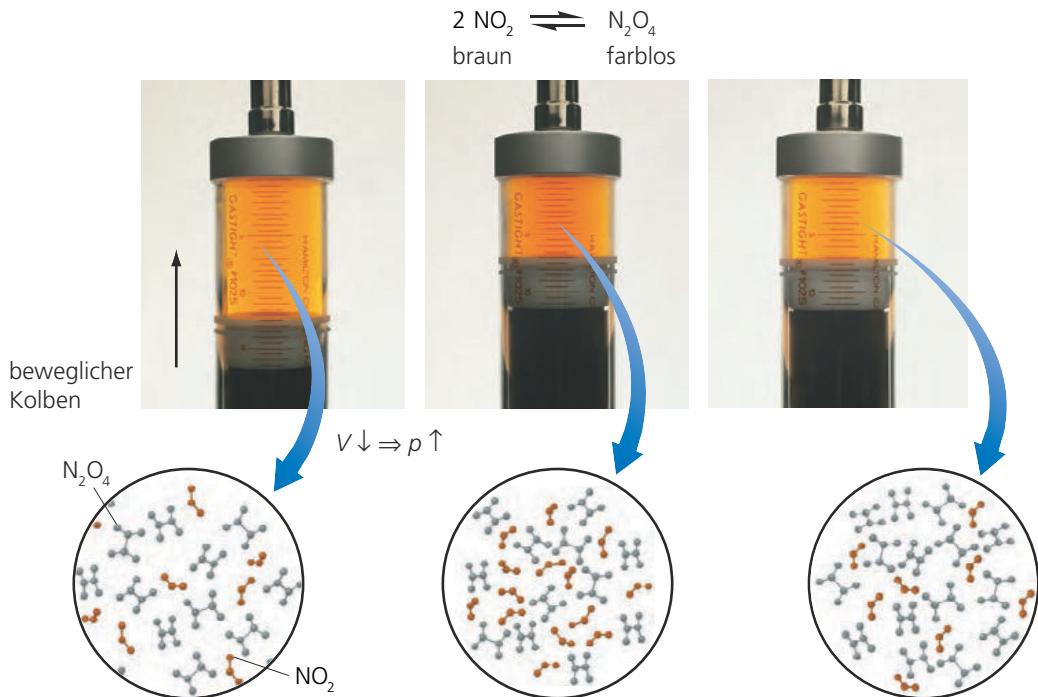
#### MERKE

Druck- und Volumenänderungen verschieben ein Gleichgewicht nur dann, wenn sich die Anzahl der Gasteilchen bei der Reaktion verändert.

Auch bei Druck- und Volumenänderungen bleibt der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten  $K$  gleich, es ändern sich lediglich die Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Stoffe, da der Gesamtdruck anders ist. Die neuen Partialdrücke entsprechen daher nicht mehr dem Gleichgewichtszustand und die Lage des Gleichgewichtes verschiebt sich, bis das Verhältnis der Partialdrücke wieder dem Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten entspricht.

Sehr schön kann man den Einfluss einer Druckänderung auf die Gleichgewichtslage bei der Dimerisierung von Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  zu Distickstofftetroxid  $\text{N}_2\text{O}_4$  beobachten. Stickstoffdioxid ist ein braunes, giftiges Gas, das vor der Einführung des Autokatalysators in geringen Mengen

in Autoabgasen vorkam und für den Sommersmog in den Städten verantwortlich war. Durch eine Druckerhöhung verschiebt sich dieses Gleichgewicht nach rechts, aus dem braunen  $\text{NO}_2$  wird vermehrt das farblose  $\text{N}_2\text{O}_4$  (► Abbildung 5.11).



**Abbildung 5.11:** Das Prinzip von Le Châtelier. Die Druckerhöhung führt zu einer Erhöhung der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer. Das Gemisch befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht. Um die Teilchenzahl zu verringern und damit den Druck zu verkleinern, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Reaktionsgleichung, wo weniger Teilchen stehen. In diesem Fall dimerisiert braunes  $\text{NO}$ , vermehrt zu farblosem  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

### 5.9.3 Temperaturänderungen

Bei der Änderung der Temperatur wird dem System entweder Wärmeenergie zugeführt (Temperaturerhöhung) oder entzogen (Temperatursenkung). Diesem äußeren Zwang kann das System dadurch ausweichen, dass entweder vermehrt Energie verbraucht wird oder Energie freigesetzt wird. In welche Richtung sich das Gleichgewicht verschiebt, hängt also davon ab, ob die Reaktion endotherm oder exotherm ist:

- Bei endothermen Reaktionen verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zur Produktseite hin, eine Temperatursenkung hingegen zur Eduktseite.

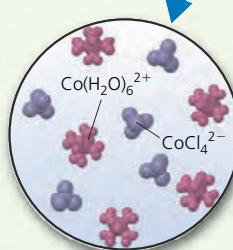
### exotherm



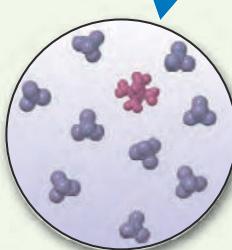
- Bei exothermen Reaktionen verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zur Eduktseite hin, eine Temperatursenkung hingegen zur Produktseite.

## DIE WIRKUNG VON TEMPERATURÄNDERUNGEN

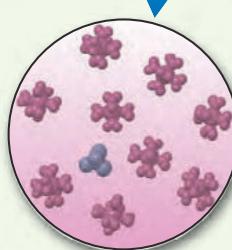
Fast jede Gleichgewichtskonstante ändert ihren Wert, wenn sich die Temperatur ändert. In einer endothermen Reaktion wird Wärme aufgenommen, wenn Reaktanten in Produkte umgewandelt werden, die Gleichgewichtslage verschiebt sich nach rechts und  $K$  wird größer.



Bei Zimmertemperatur liegen sowohl  
blassrosa  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - als auch  
blaue  $\text{CoCl}_4^{2-}$ -Ionen in bedeuten-  
den Mengen vor und geben damit  
der Lösung eine violette Farbe.



Das Erhitzen der Lösung verschiebt die Gleichgewichtslage nach rechts und es bildet sich mehr blaues  $\text{CoCl}_4^{2-}$ .

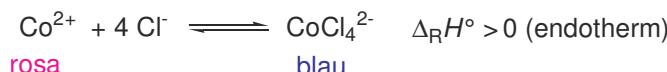


Die Kühlung der Lösung verschiebt die Gleichgewichtslage nach links zum blassrosa  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ .

**Abbildung 5.12:** Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturänderung. Hydratisierte Cobalt(II)-Ionen (blassrosa) reagieren in einer endothermen Reaktion mit Chloridionen zu blauen  $\text{CoCl}_4^{2-}$ -Ionen. Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, eine Abkühlung hingegen nach links.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Hydratisierte Co(II)-Ionen  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (blassrosa) reagieren in wässriger Lösung mit Chloridionen zu einem blauen Anion,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . Dies ist ein typisches Beispiel für die Bildung einer Komplexverbindung (► Kapitel 8). Die Reaktion ist endotherm. Wärme wird also aus der Umgebung aufgenommen, wenn sich das Komplexanion bildet.



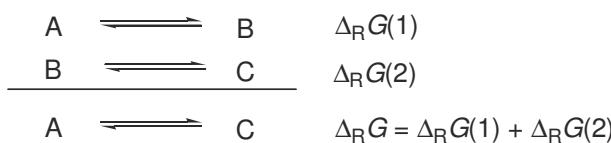
Anfangs enthält die wässrige Lösung beide Teilchen in ähnlichen Mengen, die Lösung ist violett gefärbt (► Abbildung 5.12). Bei einer Temperaturerhöhung bildet sich zunehmend blaues  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , da durch dessen vermehrt ablaufende endotherme Bildung die von außen zugeführte Wärme „verbraucht“ werden kann. Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts. Die Lösung wird blau. Umgekehrt führt eine Abkühlung zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes nach links, es wird vermehrt unter Freisetzung von Energie rosa  $\text{Co}^{2+}$  gebildet.

Im Gegensatz zu einer Änderung der Konzentrationen oder von Druck und Volumen, ändert sich bei Temperaturänderungen auch der Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K$ , da diese temperaturabhängig ist.

## Gekoppelte Reaktionen

## 5.10

Man kann eine ungünstige Gleichgewichtslage auch dadurch verändern, dass man die Reaktion mit einer zweiten chemischen Reaktion koppelt, deren Gleichgewichtslage günstig ist und die dadurch die erste Reaktion auf die Produktseite „herüberzieht“. Wenn ein Stoff A mit einem Stoff B im Gleichgewicht steht und B wiederum mit einem Stoff C, so stehen über die beiden gekoppelten Gleichgewichte natürlich auch A und C miteinander im Gleichgewicht. Die Triebkraft für die Reaktion von A zu C ergibt sich dann aus der Addition der Gibbs Reaktionsenergien für die beiden Einzelreaktionen (Erinnerung:  $\Delta_R G$  ist eine Zustandsgröße!):

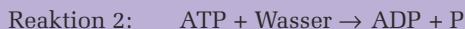
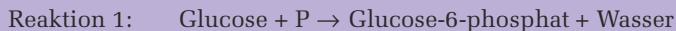


Auf diese Weise kann man eine ungünstige, endergonische Reaktion 1 ( $\Delta_R G(1) > 0$ ) mit einer stark exergonischen Reaktion 2 koppeln ( $\Delta_R G(2) < 0$ ). Damit A tatsächlich in B umgewandelt wird (und dieses dann zu C weiter reagiert), muss lediglich die Gesamtreaktion exergonisch sein, also  $\Delta_R G = [\Delta_R G(1) + \Delta_R G(2)] < 0$ . Wenn die Triebkraft für die zweite Reaktion groß genug ist, darf die erste Reaktion also aus thermodynamischer Sicht ruhig ungünstig sein. Ob eine Reaktion dazu genutzt werden kann, eine andere anzutreiben, entscheidet im Allgemeinen  $\Delta_R G$  und nicht  $\Delta_R G^\circ$ , denn wir müssen die reale Triebkraft bei der tatsächlichen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches betrachten. Nur wenn Standardbedingungen vorliegen, kann man  $\Delta_R G^\circ$  verwenden.

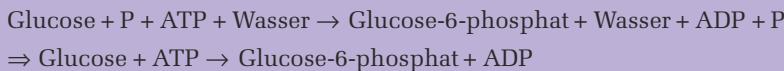
## BEISPIEL: Gekoppelte Reaktion

Die direkte Phosphorylierung von Glucose zu Glucose-6-phosphat – ein Teilschritt der Glykolyse – ist eine thermodynamisch ungünstige Reaktion ( $\Delta_R G^\circ = +13,8 \text{ kJ/mol}$ ). Das Gleichgewicht liegt also weit auf der Seite der Edukte ( $K = 3,81 \cdot 10^{-3}$ ).

Kann diese Reaktion unter biologischen Standardbedingungen durch Kopplung an die Hydrolyse von einem Molekül ATP zu ADP und Phosphat P zur Produktseite hin verschoben werden ( $\Delta_R G^\circ = -30,5 \text{ kJ/mol}$ , also  $K = 2,22 \cdot 10^5$ )?



1. Schritt: Aufstellen der gekoppelten Reaktionsgleichungen



2. Schritt: Berechnung von  $\Delta_R G^\circ$  für die gekoppelte Reaktion

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R G^\circ(1) + \Delta_R G^\circ(2) = +13,8 - 30,5 = -16,7 \text{ kJ/mol}.$$

3. Schritt: Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K der gekoppelten Reaktion

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{R \cdot T}}$$

Somit ergibt sich für die gekoppelte Reaktion eine Gleichgewichtskonstante von  $K = 846$ . Diese Gleichgewichtskonstante ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Glucose-6-phosphat}] \cdot [\text{ADP}]}{[\text{Glucose}] \cdot [\text{ATP}]} \\ \Rightarrow K &= \frac{[\text{Glucose-6-phosphat}] \cdot [\text{ADP}]}{[\text{Glucose}] \cdot [\text{ATP}]} \cdot \frac{[\text{P}]}{[\text{P}]} \\ \Rightarrow K &= \frac{[\text{Glucose-6-phosphat}]}{[\text{Glucose}] \cdot [\text{P}]} \cdot \frac{[\text{ADP}] \cdot [\text{P}]}{\text{ATP}} \\ \Rightarrow K &= K_1 \cdot K_2 \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Phosphorylierung von Glucose kann also unter biologischen Standardbedingungen durch die Kopplung an die Hydrolyse von ATP um fünf Zehnerpotenzen zur Produktseite hin verschoben werden! Da durch aktive Transportprozesse (► Kapitel 5.11) das Verhältnis von ATP zu ADP + P in den Zellen größer ist als unter den hier verwendeten Gleichgewichtsbedingungen, besitzt die ATP-Hydrolyse tatsächlich eine noch größere Triebkraft. So wird unter realen Bedingungen in den Zellen die Gleichgewichtskonstante der Glucose-Phosphorylierung um bis zu acht Zehnerpotenzen verschoben.

Im menschlichen Stoffwechsel findet man sehr häufig **gekoppelte Gleichgewichtsreaktionen**. So werden energetisch ungünstige Reaktionen häufig mit der Hydrolyse von ATP ( $\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ADP} + \text{Phosphat}$ ) gekoppelt. Die Hydrolyse von ATP ist eine stark exergone Reaktion, die unter biologischen Standardbedingungen  $\Delta_{\text{R}}G^\circ = -30,5 \text{ kJ/mol}$  Energie liefert. Der unter realen physiologischen Bedingungen in den Zellen vorliegende hohe Überschuss von ATP im Vergleich zu ADP sorgt dafür, dass die ATP-Hydrolyse sogar eine noch viel größere tatsächliche Triebkraft von etwa  $\Delta_{\text{R}}G^\circ = -45$  bis zu  $-50 \text{ kJ/mol}$  aufweist. Im Körper kann so die Energie, die letztendlich aus dem Abbau der Nahrung stammt und in Form von ATP (Atmungskette) zwischengespeichert wurde, zur endergonen Biosynthese verschiedenster Biomoleküle und zur Aufrechterhaltung anderer Energie verbrauchender Stoffwechselprozesse verwendet werden.

## Fließgleichgewichte

## 5.11

Eine weitere Besonderheit von chemischen Prozessen in Zellen ist, dass es sich in der Regel um **Fließgleichgewichte** handelt. Eine Zelle ist kein geschlossenes System, es findet ständig **Materieaustausch** mit der Umgebung statt. Nährstoffe und Sauerstoff werden aufgenommen, in der Zelle chemisch umgesetzt und anschließend werden Stoffwechselabfallprodukte und Kohlendioxid wieder abgegeben. Alle bisherigen Ausführungen zu Gleichgewichten gelten aber nur für geschlossene Systeme! Ändern wir in einem **offenen System** permanent die Konzentrationen von Reaktionspartnern durch das Zuführen und Abführen von Stoffen, so kann sich kein echtes chemisches Gleichgewicht einstellen. Wir haben dieses Problem bereits bei der Ammoniaksynthese erwähnt (► Kapitel 5.9). Wird  $\text{NH}_3$  ständig durch Kondensation aus dem Gleichgewicht entfernt, läuft die Reaktion letztendlich so lange ab, bis alle Edukte verbraucht sind. Werden nun aber auch die Edukte ständig neu zugeführt, so bildet sich irgendwann ebenfalls ein stationärer Zustand („**steady state**“) aus, in dem sich die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Reaktionsgefäß nicht mehr ändert, weil das Produkt genauso schnell aus dem Gleichgewicht entfernt wird, wie es umgekehrt ständig durch die Reaktion der Edukte miteinander nachgebildet wird. Man spricht von einem **Fließgleichgewicht**, das aber nichts mit den zuvor besprochenen thermodynamischen Gleichgewichten in einem geschlossenen System zu tun hat. Für ein Fließgleichgewicht in einem offenen System gilt *nicht*  $\Delta_{\text{R}}G = 0$ . Die sich einstellenden Stationärkonzentrationen der Stoffe hän-

# Copyright

Daten, Texte, Design und Grafiken dieses eBooks, sowie die eventuell angebotenen eBook-Zusatzdaten sind urheberrechtlich geschützt. Dieses eBook stellen wir lediglich als **persönliche Einzelplatz-Lizenz** zur Verfügung!

Jede andere Verwendung dieses eBooks oder zugehöriger Materialien und Informationen, einschließlich

- der Reproduktion,
- der Weitergabe,
- des Weitervertriebs,
- der Platzierung im Internet, in Intranets, in Extranets,
- der Veränderung,
- des Weiterverkaufs und
- der Veröffentlichung

bedarf der **schriftlichen Genehmigung** des Verlags. Insbesondere ist die Entfernung oder Änderung des vom Verlag vergebenen Passwortschutzes ausdrücklich untersagt!

Bei Fragen zu diesem Thema wenden Sie sich bitte an: [info@pearson.de](mailto:info@pearson.de)

## Zusatzdaten

Möglicherweise liegt dem gedruckten Buch eine CD-ROM mit Zusatzdaten bei. Die Zurverfügungstellung dieser Daten auf unseren Websites ist eine freiwillige Leistung des Verlags. **Der Rechtsweg ist ausgeschlossen.**

## Hinweis

Dieses und viele weitere eBooks können Sie rund um die Uhr und legal auf unserer Website herunterladen:

**<http://ebooks.pearson.de>**