

Die Strukturen, die diese *Paramecium*-Zelle aufweist, und die Prozesse, die in ihr ablaufen, können chemisch beschrieben werden. Alle Zellen beinhalten ähnliche Arten von Makromolekülen und nutzen ähnliche chemische Reaktionen, um Energie zu gewinnen, zu wachsen, miteinander zu kommunizieren und sich fortzupflanzen.
[Mit freundlicher Genehmigung von M.I. Walker/Science Source Images.]

1

Einführung in die Chemie des Lebens

Die Biochemie ist, wortwörtlich, die Lehre von der Chemie des Lebens. Obwohl sie in andere Disziplinen wie Zellbiologie, Genetik, Immunologie, Mikrobiologie, Pharmakologie und Physiologie hineinreicht, befasst sich Biochemie im Wesentlichen mit einer begrenzten Anzahl von Fragestellungen. Hierzu gehören:

1. Wie sehen die chemischen und dreidimensionalen Strukturen von Biomolekülen aus?
2. Wie reagieren Biomoleküle miteinander?
3. Wie werden Biomoleküle durch die Zelle synthetisiert und abgebaut?
4. Wie wird Energie durch die Zelle gespeichert und genutzt?
5. Wie sehen die Mechanismen für die Organisation von Biomolekülen und die Koordination ihrer Aktivitäten aus?
6. Wie wird genetische Information gespeichert, übertragen und umgesetzt?

Kapitelinhalt

- 1.1 Der Ursprung des Lebens
- 1.2 Zelluläre Strukturen
- 1.3 Thermodynamik

Um die Struktur und Wirkung von Systemen aufzuzeigen, die den menschlichen Sinnen nicht direkt zugänglich sind, greift die Biochemie, wie auch andere moderne Wissenschaften, auf ausgeklügelte Forschungsinstrumente zurück. Zusätzlich zum Rüstzeug des Chemikers für Trennung, quantitative Erfassung und andere Analysen biologischen Materials nutzen Biochemiker die einzigartigen biologischen Aspekte ihres Forschungsgegenstandes, indem sie die Evolutionsgeschichte von Organismen, von Stoffwechselwegen und auch einzelnen Molekülen untersuchen. Neben ihrer offenkundigen Bedeutung für die menschliche Gesundheit deckt die Biochemie die Arbeitsweisen der Natur auf und ermöglicht uns auf diese Weise, das einzigartige und geheimnisvolle Phänomen, das wir Leben nennen, zu verstehen und zu schätzen. In diesem einführenden Kapitel wollen wir einige grundlegende Prinzipien der Chemie und der Biologie betrachten, die sozusagen den Kontext für die Biochemie liefern und eine Einführung in die Themen geben, die wir im weiteren Verlauf des Buches wiederholt antreffen werden. Dazu gehören die Grundlagen der Evolution, die verschiedenen Grundtypen lebender Zellen und die elementaren Prinzipien der Thermodynamik.

1.1 Der Ursprung des Lebens

Schlüsselkonzepte

- Biomoleküle werden aus einer begrenzten Anzahl von Elementen aufgebaut.
- Bestimmte funktionelle Gruppen und Verknüpfungen sind typisch für verschiedene Arten von Biomolekülen.
- Während der Evolution haben sich einfache Verbindungen zu komplexeren Molekülen und Polymeren zusammengelagert.
- Moleküle, die sich selbst reproduzieren können, unterliegen der natürlichen Auslese.

Tab. 1.1 Chemische Elemente im menschlichen Körper.^{a)}

Element	Trockenmasse (%)
C	61,7
N	11,0
O	9,3
H	5,7
Ca	5,0
P	3,3
K	1,3
S	1,0
Cl	0,7
Na	0,7
Mg	0,3

a) Berechnet nach Frieden, E. (1972). *Sci. Am.* 227 (1): 54–55.

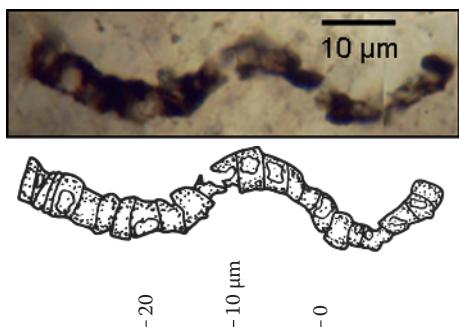
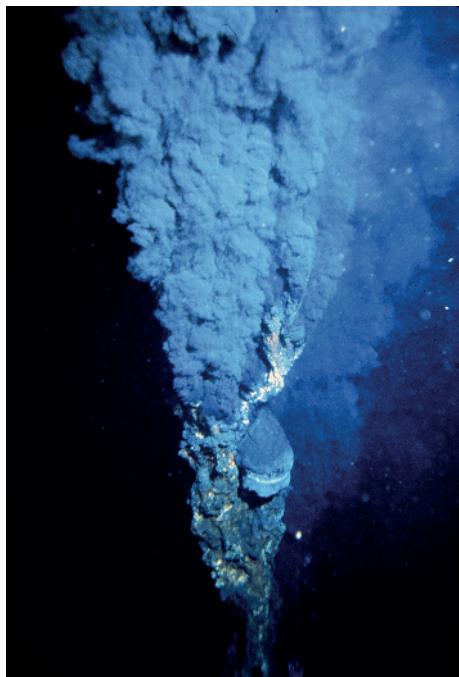


Abb. 1.1 Mikrofossil filamentbildender Bakterienzellen. Dieses Fossil (im unteren Teil schematisch) stammt von einem etwa 3400 Millionen Jahre alten Felsen aus Westaustralien. [Mit freundlicher Genehmigung von J. William Schopf, University of California, Los Angeles (UCLA).]



Alle Organismen weisen bestimmte gemeinsame biochemische Merkmale auf, z. B. die Art und Weise, wie Erbinformationen verschlüsselt sind und exprimiert werden und auf welche Weise Biomoleküle synthetisiert oder zur Energiegewinnung abgebaut werden. Die zugrunde liegende genetische und biochemische Einheitlichkeit heutiger Organismen bedeutet, dass sie von einem einzigen Vorläufer abstammen. Es wird wohl niemals möglich sein, den Ursprung des Lebens auf der Erde mit letzter Gewissheit aufzuklären. Dank paläontologischer Forschung und experimentellen Erkenntnissen sind wir heute jedoch in der Lage, die Entstehung des Lebens mit wissenschaftlichen Begriffen zu beschreiben.

1.1.1 Biomoleküle entstehen aus unbelebter Materie

Lebende Materie besteht aus einer relativ kleinen Anzahl von Elementen (Tab. 1.1). C, N, O, H, Ca, P, K und S umfassen ungefähr 98 % der Trockenmasse von Lebewesen (die meisten Organismen bestehen zu nahezu 70 % aus Wasser). Der Rest besteht aus Elementen, die nur in Spuren vorhanden sind. Dazu gehören B, F, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Mo, Cd, I und W, wenn auch nicht alle Organismen jedes dieser Elemente benötigen.

Das älteste bekannte, fossile Beweisstück für Leben ist ungefähr 3,5 Milliarden Jahre alt (Abb. 1.1). Die vorangehende **präbiotische Ära**, die mit der Bildung der Erde vor circa 4,6 Milliarden Jahren begann, hinterließ keine direkten Zeugnisse. Aber Wissenschaftler können chemische Reaktionen der Art, die möglicherweise in dieser Periode von einer Milliarde Jahren zu lebenden Organismen führten, experimentell nachvollziehen.

Die Atmosphäre der frühen Erde bestand wahrscheinlich aus H_2O , N_2 , CO_2 und kleineren Mengen an CH_4 , NH_3 , SO_2 sowie möglicherweise H_2 . In den 1920er-Jahren stellten Alexander Oparin und J.B.S. Haldane unabhängig voneinander die These auf, dass Moleküle der Uratmosphäre, verursacht durch die ultraviolette Strahlung der Sonne oder durch Blitzentladungen, unter Bildung einfacher **organischer** (kohlenstoffhaltiger) **Verbindungen** miteinander reagierten. Stanley Miller und Harold Urey reproduzierten 1953 solch einen Reaktionsablauf, indem sie eine Mischung von H_2O , CH_4 , NH_3 und H_2 eine Woche lang elektrischen Entladungen aussetzten. Die sich daraus ergebende Lösung enthielt wasserlösliche organische Verbindungen, darunter mehrere Aminosäuren (die Bausteine der Proteine) und andere biochemisch bedeutsame Substanzen.

Die Grundannahmen hinter dem Experiment von Miller und Urey, vor allem die Zusammensetzung des von ihnen verwendeten Gasgemisches, wurden von anderen Wissenschaftlern infrage gestellt, die den Ursprung des Lebens an einem ganz anderen Ort vermuten, nämlich im Dunkeln und unter Wasser. Hydrothermale Quellen am Ozeanboden, die bis zu 400 °C heiße Lösungen von Metallsulfiden ausscheiden (Abb. 1.2), könnten die richtigen Rahmenbedingungen für die Bildung von Aminosäuren aus Bestandteilen des Meerwassers geliefert haben. Unabhängig von ihrem Ursprung waren diese frühen organischen Moleküle die Vorläufer für die enorme Vielfalt von Biomolekülen, die es heute auf der Erde gibt.

Je nach ihrem Aufbau und ihrer chemischen Reaktivität lassen sich diese Biomoleküle in Bezug auf ihre funktionellen Gruppen (die reaktiven Stellen im Molekül) und ihre Bindungsarten klassifizieren. Dabei verwendet die Biochemie dieselben Begriffe wie sie auch in der organischen Chemie gebräuchlich sind. Einige der häufig vorkommenden **funktionellen Gruppen** und **Bindungsarten** sind in Tab. 1.2 dargestellt.

Abb. 1.2 Eine hydrothermale Quelle.

Solche Strukturen am Grund der Tiefsee werden auch als Schwarze Raucher (engl.: *black smoker*) bezeichnet, da das im austretenden heißen Wasser gelöste Metallsulfid beim Kon-

takt mit dem sehr viel kälteren Seewasser in Form dichter schwarzer Wolken präzipitiert. [Mit freundlicher Genehmigung von OAR/National Undersea Research Program (NURP), NOAA.]

Tab. 1.2 Funktionelle Gruppen und Bindungsarten in der Biochemie.

Bezeichnung	Struktur ^{a)}	Funktionelle Gruppe oder Bindung
Amin ^{b)}	RNH_2 oder RNH_3^+ R_2NH oder R_2NH_2^+ R_3N oder R_3NH^-	$-\text{N}^- \text{---}$ oder $-\text{N}^+ \text{---}$ (Aminogruppe)
Alkohol	ROH	$-\text{OH}$ (Hydroxylgruppe)
Thiol	RSH	$-\text{SH}$ (Thiolgruppe) ^{c)}
Ether	ROR	$-\text{O}-$ (Etherbindung)
Aldehyd	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---H} \end{array}$	$-\text{C=O}$ (Carbonylgruppe)
Keton	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---R} \end{array}$	$-\text{C=O}$ (Carbonylgruppe)
Carbonsäure ^{b)}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---OH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---O}^- \end{array}$	$-\text{C=O---OH}$ (Carboxylgruppe) oder $-\text{C=O---O}^-$ (Carboxylatgruppe)
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---OR} \end{array}$	$-\text{C=O---OR}$ (Esterbindung) oder $-\text{C=O---R}$ (Acylgruppe) ^{d)}
Thioester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---SR} \end{array}$	$-\text{C=O---S---R}$ (Thioesterbindung) oder $-\text{C=O---R}$ (Acylgruppe) ^{d)}
Amid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---NHR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---C---NR}_2 \end{array}$	$-\text{C=O---N}^- \text{---}$ (Amidogruppe) $-\text{C=O---NR}_2$ (Acylgruppe) ^{d)}
Imin (Schiff'sche Base) ^{b)}	R=N oder R=NN_2^+ R=NH oder R=NHR	$>\text{C=N---}$ oder $>\text{C=}\overset{+}{\text{N}}\text{---}$ (Iminogruppe)
Disulfid	R-S-S-R	$-\text{S---S---}$ (Disulfidbindung)
Phosphatester ^{b)}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---O---P---O}^- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$-\text{P=O}^- \text{---OH}$ (Phosphorylgruppe)
Diphosphatester ^{b)}	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R---O---P---O---P---O}^- \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{OH} \end{array}$	$-\text{P=O---P=O---O}^- \text{---OH}$ (Phosphorsäureanhydridgruppe)
Phosphatdiester ^{b)}	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R---O---P---O---R} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	$-\text{O---P=O---O---R}$ (Phosphodiesterbindung)

a) R steht für eine beliebige kohlenstoffhaltige Gruppe. Enthält ein Molekül mehrere Reste (R), so können diese gleich, aber auch von einander verschieden sein.

b) Diese Gruppen sind unter physiologischen Bedingungen ionisiert und tragen eine positive oder negative Ladung.

c) Im amerikanischen Sprachgebrauch auch Sulfhydrylgruppe.

d) Nur wenn nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden.

Schlüsselbegriff – Funktionelle Gruppen

Verschiedene Klassen von Biomolekülen sind durch jeweils für sie charakteristische Arten von funktionellen Gruppen und Bindungen gekennzeichnet. Ein Biomolekül kann mehrere funktionelle Gruppen enthalten.

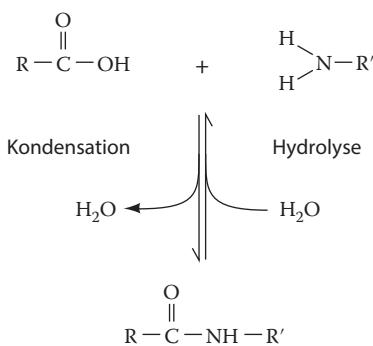


Abb. 1.3 Reaktion einer Carbonsäure mit einem Amin. Während der Kondensation wird Wasser abgespalten. In der Rückreaktion – Hydrolyse – erfolgt unter Spaltung der Amidbindung eine Addition von Wasser. Kondensationsreaktionen sind in lebenden Systemen nicht ohne Weiteres umkehrbar.

1.1.2 Komplexe, sich selbst replizierende Systeme entwickelten sich aus einfachen Molekülen

Selbst bei reichlich vorhandenem Ausgangsmaterial, das sich in Gezeitenprielen oder flachen Seen angehäuft haben könnte, entstand Leben nicht unmittelbar. Während einer Periode **chemischer Evolution**, dem präbiotischen Zeitalter, kondensierten kleine Moleküle unter Bildung komplexerer Substanzen oder sie reagierten linear zu **Polymeren** sich wiederholender Einheiten. In einer **Kondensationsreaktion** wird Wasser abgespalten. Die Geschwindigkeit, mit der einfache Verbindungen kondensieren, um ein stabiles Polymer zu bilden, muss deshalb größer sein als die Geschwindigkeit der **Hydrolyse** (Spaltung durch Addition von Wasser; Abb. 1.3). In diesem präbiotischen Milieu könnten Mineralien, wie z. B. Tonerde, die Polymerisationsreaktionen katalysiert und die Reaktionsprodukte von der wässrigen Phase getrennt haben. Bestimmend für Größe und Zusammensetzung der präbiotischen Makromoleküle dürften die Verfügbarkeit der niedermolekularen Ausgangsmaterialien, die Effizienz, mit der diese verknüpft werden konnten, und die eigene Resistenz gegenüber Abbau gewesen sein. Die wichtigsten Biopolymere und die Einheiten (**Monomere**) aus denen sie aufgebaut sind, sind in Tab. 1.3 aufgeführt.

Die Kombination verschiedener Monomere und ihrer unterschiedlichen funktionellen Gruppen in einem einzigen großen Molekül erhöht offensichtlich die chemische Vielseitigkeit dieses Moleküls, wodurch chemische Leistungen weit über das Vermögen einfacherer Moleküle hinaus durchführbar werden. (Dieses Gesetz von der Herausbildung neuer Qualitäten kann auch folgendermaßen formuliert werden: „Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile“.) Einzeln vorliegende Makromoleküle mit **komplementären Anordnungen** der funktionellen Gruppen (wechselseitige Paarbildung) können miteinander assoziieren (Abb. 1.4), was zu noch komplexeren molekularen Aggregaten mit einem noch größeren Spektrum an funktionellen Fähigkeiten führt.

Spezifische Paarungen zwischen komplementären funktionellen Gruppen sorgen dafür, dass der eine Partner des Paares die Art und Orientierung des anderen Partners festlegen kann. Eine derartige **Komplementarität ermöglicht dem Makromolekül, sich zu replizieren**, d. h. sich selbst zu kopieren, indem es das Zusammenfügen eines neuen Moleküls aus kleineren komplementären Einheiten steuert. Die Replikation eines einfachen Polymers mit intramolekularer Komplementarität ist in Abb. 1.5 veranschaulicht. Ein ähnliches Phänomen ist für die Funktion der DNA von zentraler Bedeutung. Dort legt die Basensequenz des einen Strangs (z. B. A-C-G-T) absolut die Sequenz der Basen im anderen Strang, mit dem er gepaart ist (T-G-C-A), fest. Bei Replikation der DNA trennen sich die beiden Stränge und steuern jeweils die Synthese komplementärer Tochterstränge. Komplementarität ist ebenfalls die Basis für die Transkription von DNA in RNA und für die Translation der RNA-Information bei der Proteinbiosynthese.

Ein kritischer Zeitpunkt in der chemischen Evolution war der Übergang von Systemen zufällig entstandener Moleküle zu Systemen, in welchen die Moleküle organisiert vorlagen und sich spezifisch replizierten. Sobald Makromoleküle die Fähigkeit zur Selbstvermehrung erwarben, wurden im Urmilieu diejenigen Moleküle angereichert, die am besten geeignet waren zu überleben und sich zu vermehren. Die ersten Replikationssysteme waren ohne Zweifel gegenüber Tochtermolekülen,

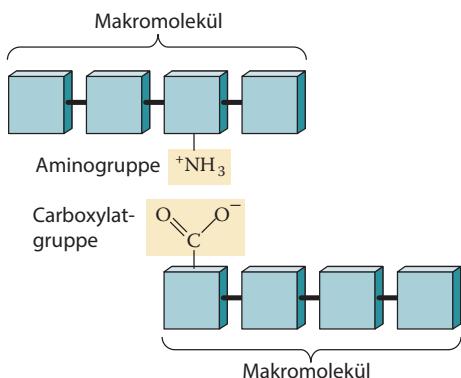


Abb. 1.4 Assoziation komplementärer Moleküle. Die positiv geladene Aminogruppe geht eine elektrostatische Wechselwirkung mit der negativ geladenen Carboxylatgruppe ein.

Tab. 1.3 Wichtigste Biopolymere und die Monomere, aus denen sie aufgebaut sind.

Polymer	Monomer
Protein (Polypeptid)	Aminosäure
Nucleinsäure (Polynukleotid)	Nukleotid
Polysaccharide (komplexe Kohlenhydrate)	Monosaccharide (einzelne Kohlenhydrate)

die nur teilweise komplementär zu ihren Eltern waren, etwas nachlässig. Mit der Zeit wird die **natürliche Selektion** – ein Vorgang, bei dem die besser Angepassten einen Wettbewerbsvorteil bei der Fortpflanzung haben – aber diejenigen Moleküle begünstigt haben, die genauere Kopien von sich produzierten.

1.2 Zelluläre Strukturen

Schlüsselkonzepte

- Räumliche Aufteilung in Kompartimente innerhalb der Zelle fördert die Leistungsfähigkeit durch die Aufrechterhaltung von örtlich hohen Konzentrationen an Reaktionspartnern.
- Zur Molekülsynthese und Energiegewinnung haben sich Stoffwechselwege entwickelt.
- Die einfachsten Zellen sind Prokaryoten.
- Eukaryoten zeichnen sich durch zahlreiche, durch Membranen umschlossene Organellen, einschließlich des Zellkerns, aus.
- Der phylogenetische Stammbaum des Lebens erstreckt sich über drei Bereiche: Bakterien, Archaeabakterien und Eukaryoten.
- Die Evolution stellt eine natürliche Auslese für zufällig auftretende genetische Variationen in Individuen dar.

Systeme von der Art, wie sie bisher beschrieben wurden, mussten mit all den anderen Komponenten des „Urteiches“ um die verfügbaren Ressourcen kämpfen. Wechselnde Milieubedingungen werden ebenfalls das Überleben eines sich selbst replizierenden Systems beeinflusst haben. Selektionsvorteile dürften einem System erwachsen sein, das durch irgendeine Art von Begrenzung abgetrennt und geschützt wurde. Wie diese Begrenzungen erstmalig entstanden und auch aus welchem Material sie gebildet wurden, ist unbekannt. Eine der Theorien besteht darin, dass sich **Membranvesikel** (mit Flüssigkeit gefüllte Beutelchen) an selbstreplizierende Systeme zunächst anlagerten und dann diese einschlossen. Diese Vesikel könnten die ersten Zellen geworden sein.

1.2.1 Zellen führen Stoffwechselreaktionen aus

Die Vorteile einer **Kompartimentierung** sind vielfältig. Zusätzlich zum Schutz vor ungünstigen Umwelteinwirkungen ist ein abgeschlossenes System in der Lage, hohe lokale Konzentrationen von Bestandteilen aufrechtzuerhalten, welche andernfalls auseinander diffundieren würden. Höher konzentrierte Stoffe können schneller miteinander reagieren, was zu einer erhöhten Effizienz bei Polymerisationen und anderen chemischen Reaktionen führt.

Ein von Membranen umschlossenes Kompartiment, das seine Inhaltstoffe nach außen abschirmt, wird sich mit der Zeit in seiner Zusammensetzung immer mehr von der Umgebung unterscheiden. Hochentwickelte Zellen enthalten in hohen Konzentrationen Ionen, kleine Moleküle und große Moleküllaggregate, die außerhalb der Zelle – wenn überhaupt – nur in Spuren gefunden werden. Zum Beispiel kommen in der *Escherichia coli*-Zelle (*E. coli*) Millionen von Molekülen vor, die etwa 3000 bis 6000 chemisch unterschiedliche Verbindungen umfassen (Abb. 1.6). Eine typische tierische Zelle kann 100 000 verschiedene Arten von Molekülen enthalten.

Die ersten Zellen waren bei der Versorgung mit Zellbausteinen völlig von der Umgebung abhängig. Als die „präbiotische Suppe“ an einigen der essentiellen Ver-

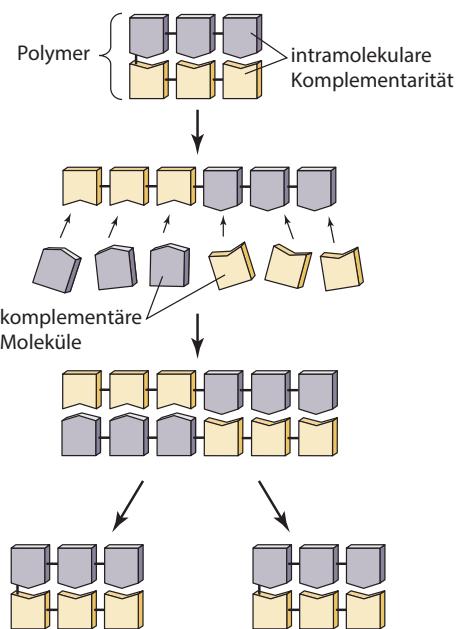


Abb. 1.5 Replikation durch Komplementarität. In diesem einfachen Fall dient ein Polymer als Matrize für das Zusammenfügen eines komplementären Moleküls. Letzteres ist, bedingt durch die intramolekulare Komplementarität, eine exakte Kopie des Originals.

Verständnisfragen zu Abschnitt 1.1

1. Welche vier Elemente treten in nahezu allen Biomolekülen auf?
2. Geben Sie einen Überblick über die Hauptstadien der chemischen Evolution.
3. Üben Sie eine einfache Kondensationsreaktion und Hydrolysereaktion zu zeichnen.
4. Erklären Sie, warum die Komplementarität für die Entwicklung sich selbst vervielfältigender Moleküle notwendig war.

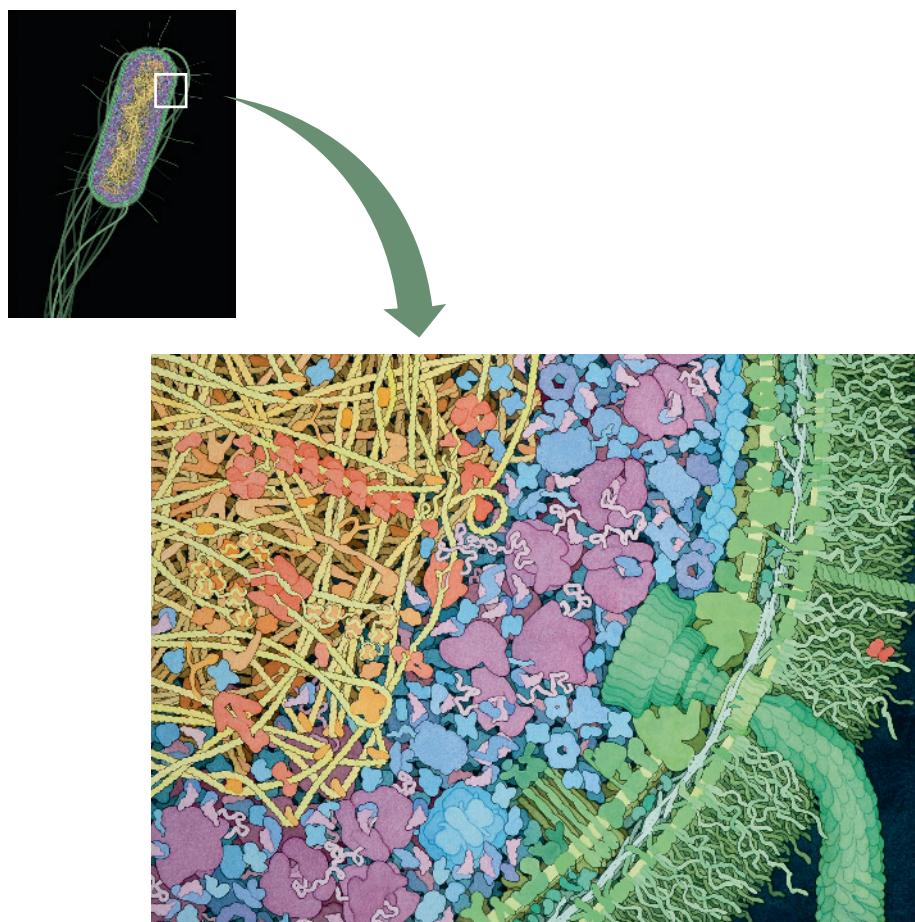


Abb. 1.6 Querschnitt durch eine *E. coli*-Zelle. Das Cytoplasma ist angefüllt mit Makromolekülen. Bei dieser Vergrößerung (circa 1 000 000 x) sind die Atome zu klein, um sie einzeln darzustellen. Die grünen Strukturen auf der rechten Seite der Abbildung zeigen innere und äußere Membranbestandteile zusammen mit einem Teil einer Geißel (Flagellum). Innerhalb der Zelle sind verschiedene Proteine blau und Ribosomen violett dargestellt. Die goldgelben und orangefarbenen Strukturen stellen jeweils DNA und DNA-bindende Proteine dar. In einer lebenden Zelle ist der verbleibende Raum mit kleineren Molekülen und Wasser ausgefüllt. [Nach einer Zeichnung von Goodsell, D.S., *The Machinery of Life*, 2. Auflage, Springer (2009), abgedruckt mit Erlaubnis.]

bindungen verarmte, begünstigte die natürliche Selektion Organismen, die **Stoffwechselwege** wie Mechanismen zur Synthese der erforderlichen Verbindungen aus einfacheren, aber reichlicher vorhandenen **Vorstufen** entwickelt hatten. Die ersten Stoffwechselreaktionen könnten Metalle oder Tonerde als Katalysatoren genutzt haben (ein **Katalysator** ist ein Stoff, der eine chemische Reaktion beschleunigt, dabei allerdings unverändert aus der Reaktion hervorgeht). In der Tat stehen Metallionen auch in den jetzigen Zellen noch im Mittelpunkt vieler chemischer Reaktionen. Einige Katalysatoren könnten auch aus polymeren Molekülen, welche die geeigneten funktionellen Gruppen enthielten, entstanden sein.

Biosynthetische Reaktionen erfordern generell die Zufuhr von Energie. Folglich benötigten auch die ersten zellulären Reaktionen eine Energiequelle. Die anzunehmende Verarmung an bereits in der präbiotischen Umwelt vorhandenen energiereichen Stoffen dürfte die Entwicklung energieproduzierender Stoffwechselwege begünstigt haben. Zum Beispiel entwickelte sich die Photosynthese, welche eine praktisch nicht versiegende Energiequelle – die Sonne – nutzt, relativ früh. Jedoch stellte die Anreicherung von O₂, das durch Photosynthese aus H₂O freigesetzt wurde (die heutige Atmosphäre besteht zu 21 % aus O₂), auch eine zunehmende Bedrohung für die Organismen dar, die an eine sauerstoffarme Atmosphäre angepasst

waren. Eine weitere Verfeinerung des Stoffwechsels könnte den Organismen letztendlich nicht nur dabei geholfen haben, oxidative Schädigungen zu verhindern, sondern O₂ sogar für einen oxidativen Stoffwechsel zu nutzen, der gegenüber dem anaeroben Metabolismus eine viel effizientere Form des Energiestoffwechsels darstellt. Überreste aus diesen uralten Lebensformen können auch heute noch im anaeroben Stoffwechsel einiger jetzt lebender Organismen gefunden werden.

Urorganismen, die innerhalb eines geschützten Kompartiments metabolische Strategien zur Synthese von Biomolekülen, sowohl zur kontrollierten Speicherung und Nutzung von Energie als auch zur Replikation entwickelten, waren in der Lage, in immer mehr Lebensräume vorzudringen. Eine Adaptation der Zellen an unterschiedliche äußere Bedingungen führte letztendlich zu der heutigen Artenvielfalt. Die Spezialisierung individueller Zellen machte es auch möglich, dass Gruppen unterschiedlicher Zellen in mehrzelligen Organismen zusammenarbeiten.

1.2.2 Es gibt zwei Arten von Zellen: Prokaryoten und Eukaryoten

Alle gegenwärtigen Organismen basieren auf der gleichen morphologischen Einheit, der Zelle. Es gibt zwei Hauptklassen von Zellen: die **Eukaryoten** (griech.: *eu*, gut oder wahr und *karyon*, Kern oder Nuss), welche einen membranumgebenen **Zellkern** aufweisen, in dem ihre DNA eingeschlossen ist, und die **Prokaryoten** (griech.: *pro*, vor), welche keinen Zellkern haben. *Prokaryoten umfassen verschiedene Typen von Bakterien, haben relativ einfache Strukturen und sind ohne Ausnahme Einzeller* (wobei sie aber Filamente und Kolonien eigenständiger Zellen bilden können). *Eukaryoten, welche sowohl Viel- als auch Einzeller sein können, sind bedeutend komplexer strukturiert als Prokaryoten.* (**Viren** sind viel einfachere Einheiten als Zellen und werden nicht zu den Lebewesen gezählt, weil ihnen der Stoffwechselapparat für eine Reproduktion außerhalb ihrer Wirtszellen fehlt.)

Prokaryoten sind die zahlreichsten und am weitesten verbreiteten Organismen auf der Erde. Wegen ihres variantenreichen und oft äußerst anpassungsfähigen Stoffwechsels können sie vielfältigste Habitate besiedeln. Prokaryoten haben eine Größe von 1 bis 10 µm und kommen in einer von drei morphologischen Grundformen vor (Abb. 1.7): kugelförmig (Coccen), stäbchenförmig (Bacillen) und helical gewunden (Spirillen). Abgesehen von der Zellmembran, welche in den meisten Fällen von einer schützenden Zellwand umgeben ist, haben Prokaryoten keine weiteren intrazellulären Membranen. Dennoch ist das prokaryotische **Cytoplasma** (Zellinhalt) keineswegs homogen. Unterschiedliche metabolische Funktionen werden in unterschiedlichen Regionen des Cytoplasmas ausgeführt (Abb. 1.6). Der am besten charakterisierte Prokaryot ist *Escherichia coli*, ein stäbchenförmiges Bakterium von 2 µm × 1 µm, das den Säugerdickdarm besiedelt.

Eukaryotische Zellen haben üblicherweise einen Durchmesser von 10 bis 100 µm und somit ein tausend- bis millionenfach größeres Volumen als typische Prokaryoten. Aber es ist nicht die Größe, sondern das Vorkommen membranumschlossener **Organellen**, welches die eukaryotischen Zellen vor allem auszeichnet (Abb. 1.8). Eukaryotische Zellen besitzen neben dem Zellkern ein **endoplasmatisches Retikulum**. Dieses ist ein Syntheseort für viele Zellkomponenten, von denen einige anschließend im **Golgi-Apparat** weiter modifiziert werden. In fast allen Eukaryoten findet der oxidative Stoffwechsel in den **Mitochondrien** statt. Photosynthetisierende Zellen enthalten **Chloroplasten**, welche die Energie der Sonnenstrahlen in chemische Energie umwandeln. Andere Organellen, wie **Lysosomen** und **Peroxisomen** zeichnen sich durch noch stärker spezialisierte Funktionen aus. **Vakuolen** haben im Allgemeinen Speicherfunktionen und kommen vor allem in Pflanzenzellen und weniger in tierischen Zellen vor. Das **Cytosol** (Cytoplasma ohne seine mit Membranen umgebenen Organellen) wird durch das **Cytoskelett** strukturiert.

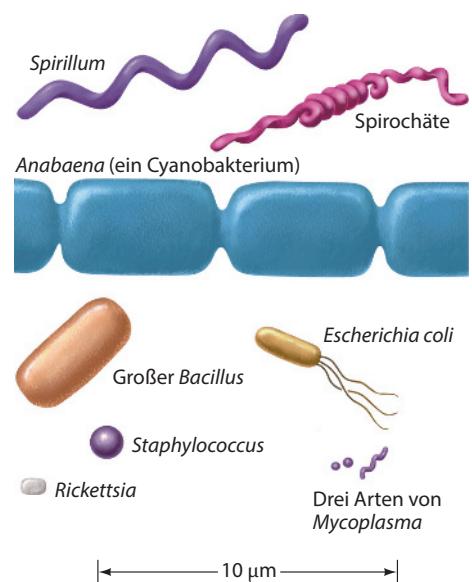


Abb. 1.7 Maßstabsgerechte Darstellung verschiedener prokaryotischer Zellen.

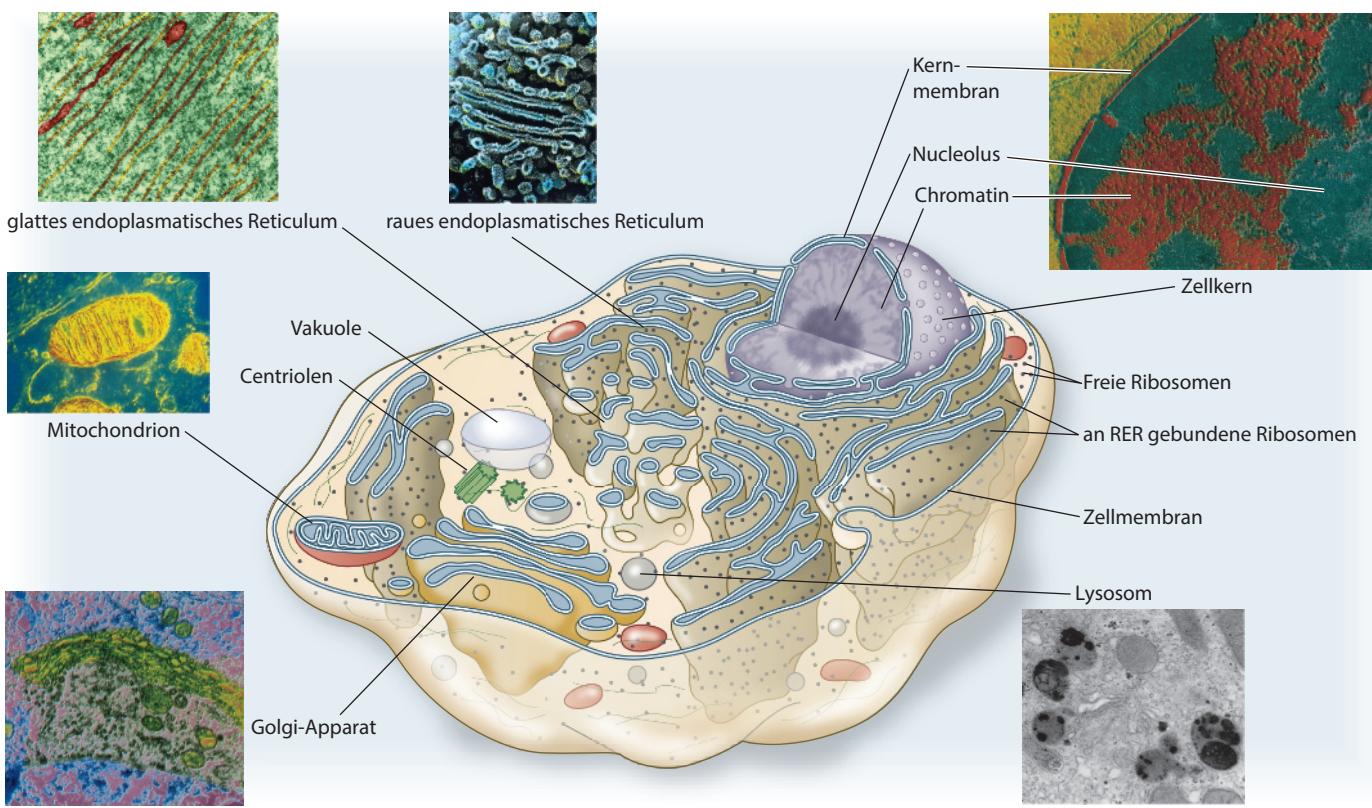


Abb. 1.8 Schematische Darstellung einer typischen tierischen Zelle sowie elektronenmikroskopische Aufnahmen ihrer Organellen.
Zu den von Membranen umgebenen Organellen gehören Zellkern, endoplasmatisches Reticulum, Lysosom, Peroxisom (nicht dargestellt), Mitochondrion, Vakuole und Golgi-Apparat. Der Zellkern enthält Chromatin (ein Komplex aus DNA und Protein) und den Nucleolus (Synthesestandort für Ribosomen). Während das raue endoplasmatische Reticulum mit Ribosomen übersät ist, enthält das glatte keine davon. Die Anordnung des Cytoskeletts wird durch das Zentriolenpaar unterstützt.

Eine typische Pflanzenzelle unterscheidet sich vor allem durch die Existenz einer äußeren Zellwand und das Vorhandensein von Chloroplasten im Cytosol. [Glattes endoplasmatisches Reticulum: © Dennis Kunkel Microscopy, Inc., Phototake; raues endoplasmatisches Reticulum: © Pietro M. Motta & Tomonori Naguro, Photo Researchers, Inc.; Zellkern: Tektoff-RM; CNRI, Photo Researchers, Inc.; Mitochondrion: © CNRI, Photo Researchers, Inc.; Golgi-Apparat: © Secchi-Lecaque/Roussel-UCLAF, CNRI, Photo Researchers; Lysosom: © Biophoto Associates, Photo Researchers.]

Dieses ist ein ausgedehntes Fasergeflecht und verleiht der Zelle ihre Gestalt sowie die Fähigkeit sich zu bewegen.

Die verschiedenen Organellen, durch welche eukaryotische Zellen in Kompartimente aufgeteilt werden, verkörpern ein Ausmaß an Komplexität, das prokaryotischen Zellen weitgehend fehlt. Dennoch sind Prokaryoten in vielerlei Hinsicht effizienter als Eukaryoten. Prokaryoten nutzen die Vorteile von Einfachheit und Miniaturisierung. Ihre hohen Wachstumsraten erlauben ihnen, auch ökologische Nischen zu besiedeln, in denen drastische Schwankungen an verfügbaren Nährstoffen vorkommen. Andererseits haben die Eukaryoten mit ihrer Komplexität, aufgrund derer sie zwar langsamer wachsen aber größer werden als Prokaryoten, in einer stabilen Umgebung und bei begrenzten Ressourcen ihrerseits Wettbewerbsvorteile. Insoweit wäre es irreführend, Prokaryoten im Vergleich zu Eukaryoten als Entwicklungsgeschichtlich primitiv einzuschätzen. Beide Typen von Organismen sind an ihre jeweiligen Daseinsformen gut angepasst.

1.2.3 Molekülanalysen offenbaren drei Abstammungsdomänen von Organismen

Alle Prokaryoten aufgrund ihres fehlenden Zellkerns in einen einzigen Topf zu werfen, verschleiert ihre metabolische Vielfalt und somit die Geschichte ihrer Evolu-

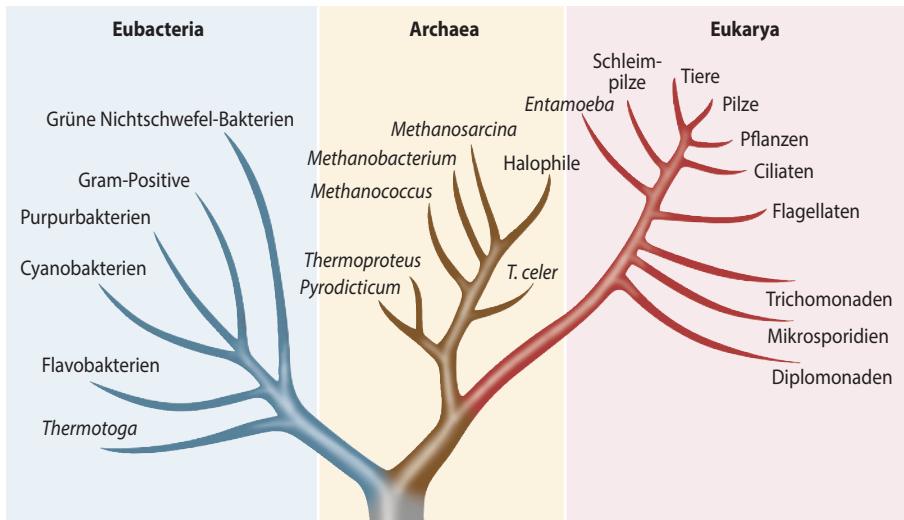


Abb. 1.9 Phylogenetischer Stammbaum mit den drei Organismendomänen. Die Verzweigungen veranschaulichen die divergente Entwicklung ausgehend von einem gemeinsamen Vorläufer. Die Archaea sind Prokaryoten, ähnlich den Eubakterien, aber sie besitzen viele gemeinsame Merkmale mit Eukaryoten. [Nach Wheelis, M.L., Kandler, O. und Woese, C.R. (1992). Proc. Natl. Acad. Sci. USA 89: 2931.]

tion. Umgekehrt verdeckt die beträchtliche morphologische Diversität eukaryotischer Organismen (man denke nur an die anatomischen Unterschiede zwischen, sagen wir einer Amöbe, einer Eiche und dem Menschen) ihrerseits deren prinzipielle Ähnlichkeit auf dem zellulären Niveau. Traditionelle taxonomische Schemata (**Taxonomie** ist die Wissenschaft von der biologischen Klassifikation), welche auf einer makroskopischen Morphologie beruhen, haben sich für die Beschreibung der tatsächlichen Verwandtschaft zwischen Organismen, wie sie durch die Evolutionsgeschichte (**Phylogenie**) aufgedeckt wurde, als nicht adäquat erwiesen.

Biologische Klassifikationsschemata, die auf Reproduktions- oder Entwicklungsabläufen aufbauen, spiegeln die Evolutionsgeschichte viel genauer wider als solche, die nur auf der Morphologie adulter Organismen beruhen. *Am sichersten werden phylogenetische Beziehungen jedoch durch den Vergleich polymerer Moleküle – RNA, DNA oder Proteine – aus verschiedenen Organismen abgeleitet.* Zum Beispiel führten RNA-Analysen Carl Woese dazu, alle Organismen drei Domänen zuzuordnen (Abb. 1.9). Die **Archaea** (auch als **Archaeabakterien** bekannt) sind eine Gruppe von Prokaryoten, die mit anderen Prokaryoten (den **Bacteria**, manchmal auch **Eubakterien** genannt) nicht enger verwandt sind als beide Gruppen mit den Eukaryoten (**Eukarya**). Zu den Archaea gehören auch einige ungewöhnliche Organismen: die **Methanogenen** (produzieren CH₄), die **Halobakterien** (überleben in konzentrierten Salzlaken) und bestimmte **Thermophile** (bevölkern heiße Quellen). Das genetische Material, von dem einiges mehr Ähnlichkeit mit dem von Eukaryoten als dem von Bakterien hat, beweist, dass die Archaea nicht einfach nur ungewöhnliche Bakterien sind.

Die Divergenz der drei Organismentypen wird durch das Verzweigungsmuster in Woeses Evolutionsschema deutlich angezeigt (jede Verzweigungsstelle stellt einen jeweils gemeinsamen Vorläufer dar). Das Drei-Domänen-Schema zeigt außerdem, dass Tiere, Pflanzen und Pilze nur einen kleinen Teil aller Lebensformen ausmachen. Solche phylogenetischen Stammbäume ergänzen die fossilen Befunde, welche nur ein lückenhaftes Zeugnis des Lebens vor ungefähr 600 Millionen Jahren liefern (Vielzeller tauchten vor ungefähr 700 bis 900 Millionen Jahren auf).

Es ist unwahrscheinlich, dass Eukaryoten von einem hoch entwickelten Prokaryoten abstammen, da zwischen Eubakterien, Archaea und Eukarya fundamentale Unterschiede bestehen. Der erste Eukaryot scheint vielmehr das Ergebnis einer As-

soziation von archaebakteriellen und eubakteriellen Zellen zu sein. Das genetische Material der Eukaryoten enthält Strukturen, die vermutlich archaebakteriellen Ursprungs sind. Zudem ähneln die Mitochondrien und Chloroplasten heutiger eukaryotischer Zellen in Größe und Form Eubakterien, und beide Organellen verfügen über ein eigenes Genom und eine eigene Proteinsynthese. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, nämlich dass Mitochondrien und Chloroplasten das Resultat einer **Symbiose** (für jede Seite vorteilhaftes Zusammenleben) zwischen frei lebenden Bakterien und primitiven Eukaryoten sind, wurde zuerst von Lynn Margulis formuliert (Exkurs 1.1). In der Tat kennt man einige Eukaryoten ohne eigene Mitochondrien oder Chloroplasten, die permanent durch symbiotisch in ihnen lebende Bakterien besiedelt sind.

1.2.4 Organismen entwickeln sich weiter

Der Mechanismus der präbiotischen Evolution durch natürliche Selektion setzt sich bei der Evolution der Organismen fort. Richard Dawkins hat die Evolution mit einem blinden Uhrmacher verglichen. Dieser ist in der Lage, rein zufällig ein kompliziertes Produkt zustande zu bringen. Solch ein Bild kann aber nicht die riesige Zeitspanne und die in kleinsten Schritten auf Basis von Versuch und Irrtum ablaufenden Verfahren vermitteln, aus denen komplexe Organismen hervorgehen. Geringfügige **Mutationen** (Veränderungen im genetischen Material eines Individuums) resultieren aus zufälligen physikalischen Schädigungen der DNA oder aus zufälligen inhärenten Fehlern während des DNA-Replikationsprozesses. *Eine Mutation, welche die Überlebenschancen eines Individuums erhöht, verstärkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Mutation an die nächste Generation weitergegeben wird.* Während vorteilhafte Mutationen dazu neigen, sich schnell in einer Population auszubreiten, tendieren schädliche Mutationen dazu, mit dem Organismus, der sie trägt, auszusterben.

Obwohl bereits um 1860 Charles Darwin die natürliche Selektion als Evolutionstheorie formulierte, wurde sie erst in letzter Zeit experimentell nachvollzogen. Die gemeinsame Betrachtung von experimentellen Ergebnissen, molekularer Information und Fossilienfunden veranschaulicht wichtige – oft auch missverstandene – Prinzipien der Evolution:

Verständnisfragen zu Abschnitt 1.2

- Erklären Sie den Selektionsvorteil der Kompartimentierung und von Stoffwechselwegen.
- Diskutieren Sie die Unterschiede zwischen Prokaryoten und Eukaryoten.
- Zählen Sie die wichtigsten Organellen von Eukaryoten und deren Funktionen auf.
- Erklären Sie, warum eine Taxonomie, die auf molekularen Sequenzanalysen beruht, genauer ist als eine, die auf Morphologie basiert.
- Welche der drei Domänen sind prokaryotisch? Welche Domäne ist den Eukaryoten am ähnlichsten?
- Erklären Sie, wie einzelne Variationen den Prozess der Evolution ermöglichen.
- Warum sind entwicklungsgeschichtliche Veränderungen für die Vergangenheit belegt und unmöglich für die Zukunft vorherzusagen?

- Evolution ist nicht auf ein bestimmtes Ziel gerichtet.** Sie erfolgt durch zufällige Veränderungen, welche die Fähigkeit eines Organismus, sich unter den vorherrschenden Bedingungen zu vermehren, beeinflussen können. Wenn sich die Bedingungen ändern, kann es einem Organismus, der an seine Umgebung gut angepasst ist, besser oder schlechter gehen.
- Evolution benötigt ein gewisses Maß an inhärenter Ungenauigkeit**, die es Organismen erlaubt, sich an unvorhergesehene Veränderungen anzupassen. Dies ist ein Grund, warum genetisch homogene Populationen (z. B. gewisse Getreidesorten) gegenüber einem einzigen Schädling (z. B. einem Insekt) so empfindlich sind. Eine stärker heterogene Population hat mehr Möglichkeiten, einer Bedrohung zu widerstehen und sich zu regenerieren.
- Evolution ist durch ihre eigene Vorgeschichte determiniert.** Neue Strukturen und Stoffwechselfunktionen entstehen aus bereits bestehenden Elementen. Zum Beispiel tauchten Insektenflügel nicht plötzlich auf, sondern entwickelten sich wahrscheinlich in abgestufter Weise aus kleinen wärmeaustauschenden Strukturen.
- Evolution dauert an**, obgleich nicht ausschließlich in Richtung Komplexität. Eine anthropozentrische Sicht stellt menschliche Wesen als den Gipfel eines evolutionären Plans dar. Aber ein kurzer Blick auf die Vielfalt des Lebens zeigt, dass auch einfacher strukturierte Arten nicht ausgestorben sind und nicht aufgehört haben, sich weiterzuentwickeln.

Exkurs 1.1 Berühmte Biochemiker

Lynn Margulis und die Endosymbiontentheorie



Lynn Margulis (1938 bis 2011).

Lynn Margulis wuchs in Chicago auf. Mit 16 Jahren immatrikulierte sie sich an der Universität von Chicago und wollte Schriftstellerin werden. Ihr Interesse an der Biologie wurde durch eine obligate naturwissenschaftliche Lehrveranstaltung geweckt, für die sie Gregor Mendels Berichte über seine genetischen Experimente mit Erbsen las. Margulis setzte ihr Studium an der Universität von Wisconsin in Madison und der Universität von Kalifornien in Berkeley fort, wo sie im Jahre 1963 den Doktortitel erhielt. Nach sorgfältiger Betrachtung der Zellstrukturen stellte sie die Hypothese auf, dass sich eukaryotische Zellen durch eine Reihe von sogenannten **endosymbiotischen** Ereignissen entwickelten, an denen verschiedene Prokaryoten beteiligt waren. Der Begriff *endo* (griech.: *innerhalb*) zeigt an, dass eine Zelle innerhalb einer anderen „haust“. Damals (1967) wurde diese Vorstellung für unmöglich gehalten, aber inzwischen sind viele von Margulis' Ideen allgemein akzeptiert.

Bereits 1927 hatte Ivan Wallin die Endosymbiose als Ursache für die Entstehung der Mitochondrien postuliert. Ihm war die Ähnlichkeit zwischen Mitochondrien und Bakterien hinsichtlich Größe, Form und cytologischer Anfärbung aufgefallen. Wallins Hypothese wurde als zu unwahrscheinlich abgetan und ignoriert, bis Lynn Margulis sie wieder aufgriff. In den 1960er-Jahren wusste man mittlerweile sehr viel mehr über Mitochondrien (und Chloroplasten), so auch, dass sie DNA enthalten und sich durch Teilung vermehren. Margulis konzentrierte sich nicht nur auf den Ursprung einzelner Organellen, sondern war bestrebt, den Ursprung der gesamten eukaryotischen Zelle zu erklären, zu der auch Zentriolen, ein weiterer bakterieller Überrest, gehören. Ihre Veröffentlichung „On the origin of mitosing cells“ („Über den Ursprung sich teilender Zellen“) wurde zunächst von mehreren Fachzeitschriften abgelehnt, bevor sie schließlich vom *Journal of Theoretical Biology* angenommen wurde. Die Vorstellung, dass eine komplexe eukaryotische Zelle aus einer Vereinigung von gegenseitig abhängigen prokaryotischen Zellen entstanden sein könnte, war mit der vorherrschenden Ansicht unvereinbar, dass die Evolution eine Reihe kleiner Schritte darstellt. Die Evolutionstheorie jener Zeit hatte keinen Platz

für den Zusammenschluss von Zellen – und deren genetischem Material – den Margulis postuliert hatte. Nichtsdestotrotz beharrte die forsche Lynn Margulis darauf, und als sie 1981 ihr Buch „Symbiosis in Cell Evolution“ veröffentlichte, stand ein großer Teil der Biologen hinter ihr.

Zwei wichtige Postulate aus Margulis' Theorie sind inzwischen nahezu allgemein akzeptiert: Mitochondrien sind Nachfahren von sauerstoffverbrauchenden Bakterien, und Chloroplasten waren ursprünglich photosynthetreibende Bakterien. Die Vorstellung, dass das eukaryotische Cytosol das Überbleibsel einer Archaeazelle ist, wird von manchen Biologen allerdings noch infrage gestellt. Margulis war dabei, Beweise für eine vierte Vorstellung zu sammeln, nämlich die, dass Zilien und Flagellen (Geißeln) und manche sensorischen Strukturen wie z. B. die lichtempfindlichen Zellen des Auges die Nachfahren von frei lebenden Bakterien, den Spirochäten, sind. Margulis hatte ursprünglich prophezeit, dass man Organellen, wie z. B. Mitochondrien, isolieren und kultivieren könne. Dies ist nicht eingetreten. Es gibt jedoch hinreichende Beweise für den Transfer von genetischem Material zwischen Organellen und dem Zellkern, was mit Margulis' **Endosymbiontentheorie** im Einklang steht. Heutige Evolutionstheorien berücksichtigen neben kleinen zufälligen Mutationen als Auslöser für Veränderungen in der Tat die Verschiebung von genetischem Material zwischen Organismen, so wie es von Margulis vorhergesagt wurde.

Möglicherweise in Erweiterung ihrer Arbeit über die bakterielle Endosymbiose erkannte Margulis, dass die Wechselwirkungen zwischen vielen verschiedenen Organismentypen sowie ihre Wechselwirkungen mit ihrer Umwelt ein einziges, sich selbst regulierendes System bilden. Diese Vorstellung entspricht der von James Lovelock vorgeschlagenen Gaia-Hypothese, welche die gesamte Erde als eine lebende Einheit ansieht (Gaia war in der griechischen Mythologie die Erde in Göttergestalt). Margulis widerstrebt es jedoch, diese moderne Gaia zu mythologisieren. Sie bestand darauf, allein wissenschaftliche Werkzeuge und Beweisführungen einzusetzen, um die Wahrheit herauszufinden und ärgerte sich über die allgemeine Ansicht, dass der Mensch den Mittelpunkt des Lebens auf der Erde bildet. Margulis war der Auffassung, dass das Überleben der Menschheit von unserem Miteinander mit Bakterien abhängt, die Abfälle wieder verwerten, Wasser reinigen und Sauerstoff erzeugen können und mit denen wir uns über Milliarden von Jahren – manchmal endosymbiotisch – gemeinsam entwickelt haben.

[Sagan, L. (1967). On the origin of mitosing cells. *J. Theor. Biol.* 14: 255–274.]

1.3 Thermodynamik

Schlüsselkonzepte

- Die Energie bleibt erhalten, aber sie kann verschiedene Formen annehmen.
- In den meisten biochemischen Systemen entspricht die Enthalpie Wärme.
- Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung eines Systems und hat das Bestreben zuzunehmen.
- Die Freie Enthalpieänderung eines Prozesses ist bestimmt durch die Änderung sowohl der Enthalpie als auch der Entropie.
- Ein spontan ablaufender Prozess geht mit einer Abnahme der Freien Enthalpie einher.
- Die Freie Enthalpieänderung einer Reaktion kann mithilfe der Temperatur, den Konzentrationen und der Stöchiometrie der Reaktanten und Produkte berechnet werden.
- Biochemiker definieren eine Temperatur von 25 °C, einen Druck von 101 325 Pa (1 atm, vgl. Exkurs 1.2) und einen pH-Wert von 7,0 als Standardbedingungen.
- Organismen befinden sich im Nichtgleichgewichtszustand. Sie stellen offene Systeme dar, die mit ihrer Umgebung Stoffe und Energie austauschen und dabei ein Fließgleichgewicht aufrechterhalten (Homöostase).
- Enzyme erhöhen die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion den Gleichgewichtszustand erreicht.

Die Kennzeichen lebender Organismen – Bewegung, Wachstum, Vermehrung – erfordern eine nahezu gleichbleibende Zufuhr von Energie. Selbst in Ruhe setzen Organismen einen erheblichen Teil ihres biochemischen Apparates für die Gewinnung und den Verbrauch von Energie ein. Die Lehre von der Energie und ihrer Wirkung auf die Materie sind Gegenstand der **Thermodynamik** (griech.: *therme*, Wärme; *dynamis*, Kraft). Obwohl lebende Systeme einige praktische Herausforderungen an die thermodynamische Analyse mit sich bringen, folgt Leben den *gesetzen der Thermodynamik*. Eine thermodynamische Betrachtung ist zum einen wichtig für eine quantitative Beschreibung eines Prozesses (z. B. einer biochemischen Reaktion), zum anderen für die Voraussage, ob der Prozess überhaupt **spontan** ablaufen kann. Wir werden nun zunächst die Hauptsätze der Thermodynamik rekapitulieren. Dann wenden wir uns der Freien Enthalpie und ihrer Bedeutung für die Beschreibung chemischer Reaktionen zu. Abschließend werden wir uns ansehen, wie lebende Systeme mit den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten zureckkommen.

1.3.1 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik: Die Energie bleibt erhalten

In der Thermodynamik wird ein **System** als der aktuell interessierende Teil des Universums definiert, wie z. B. ein Reaktionsgefäß oder ein Organismus; der Rest des Universums gilt als **Umgebung**. Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik sagt aus, dass Energie (***U***) erhalten bleibt; sie kann weder erschaffen noch vernichtet werden. Die Energieänderung eines Systems ist als Differenz zwischen der **Wärme** (***q***), die von einem System aus der Umgebung aufgenommen wird, und der **Arbeit** (***w***), die von dem System gegenüber der Umgebung geleistet wird, definiert:

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = q - w \quad (1.1)$$

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. $9,869\,23 \times 10^{-6} \text{ atm}$

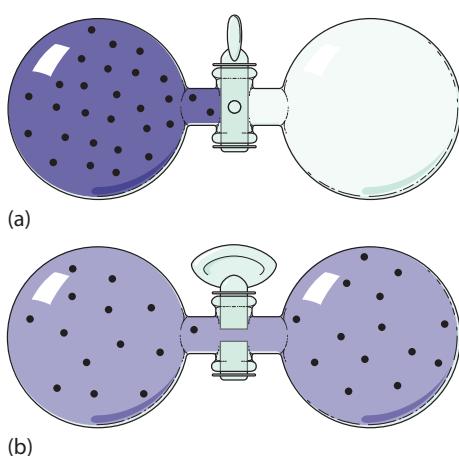


Abb. 1.10 Zufallsverteilung von Gasmolekülen. Bei (a) besetzt ein Gas nur den linken von zwei gleich großen Kolben, und die Entropie ist gering. Wenn der Hahn geöffnet wird (b), nimmt die Entropie zu, da die Gasmoleküle zwischen den Kolben hin und her diffundieren. Letztendlich sind sie dann zwischen 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 ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
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 $4^\circ C$ beträgt. Läuft die Reaktion spontan ab?
- Läuft die Reaktion bei einer Temperatur von $37^\circ C$ spontan ab?

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

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

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

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

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

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

Der Wert von ΔG ist kleiner null, damit ist die Reaktion bei $37^\circ C$ 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 .

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

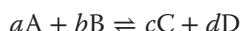
- | | | |
|---|---|--|
| – | + | Die Reaktion ist sowohl seitens der Enthalpie (exotherm) als auch entropisch begünstigt. Sie läuft bei allen Temperaturen spontan (exergon) ab. |
| – | – | Seitens der Enthalpie ist die Reaktion begünstigt, die Entropie wirkt aber dem entgegen. Sie läuft nur bei Temperaturen <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

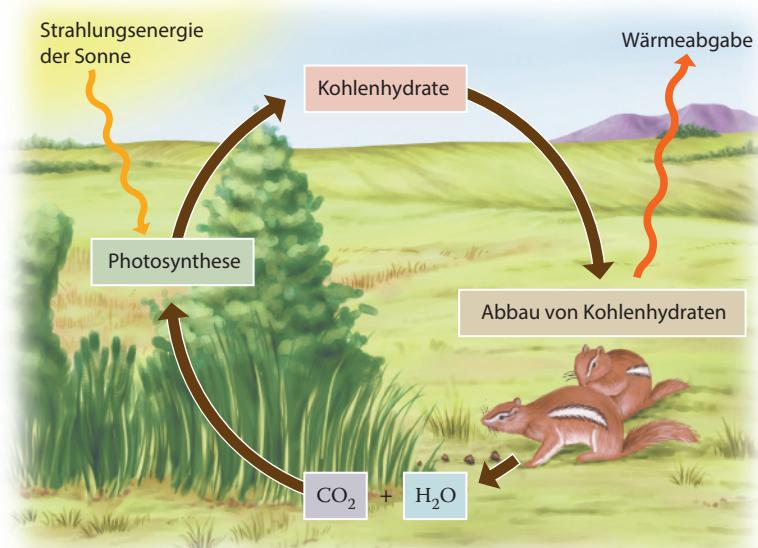


Abb. 1.11 Energiefluss in der Biosphäre. Pflanzen verwenden die Strahlungsenergie der Sonne, um aus der Reaktion von CO_2 und H_2O Kohlenhydrate zu synthetisieren. Pflanzen oder die Tiere, die sich von diesen ernähren, machen letztendlich beim Stoffwechsel der Kohlenhydrate die in ihnen gespeicherte 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

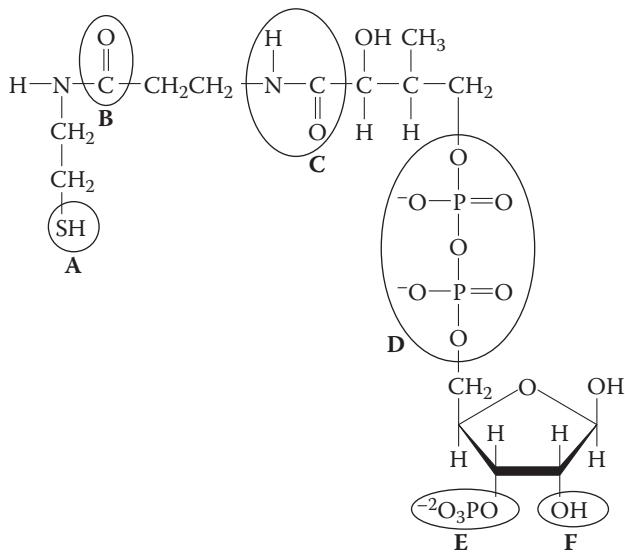
präbiotisches Zeitalter	Vakuole	<i>S</i>
organische Verbindung	Cytosol	k_B
funktionelle Gruppe	Cytoskelett	<i>G</i>
Bindung	Taxonomie	exergon
Polymer	Phylogenie	endergon
Kondensationsreaktion	Archaea	Gleichgewicht
Hydrolyse	Bacteria (Eubakterien)	reversible Reaktion
Monomer	Eukarya	irreversible Reaktion
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?

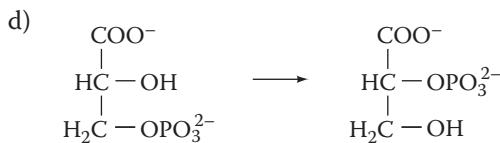
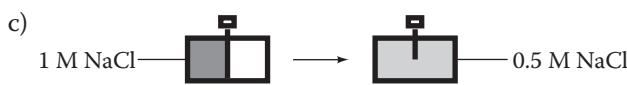
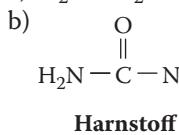
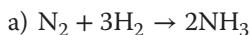
1.4 Das Bakterium *Thiomargarita namibiensis* (Durchmesser 0,1 bis 0,3 mm) ist für das menschliche Auge sichtbar. Wie verhält sich seine Größe zu der Größe von typischen Prokaryotenzellen? Wie ist seine Größe im Verhältnis zu einer typischen Eukaryotenzelle?

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 (G1P) \rightleftharpoons Glucose-6-phosphat (G6P) 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.