

“...[Plants], of course, have their most power supply of ‘negative entropy’ the sunlight.”
Erwin Schrödinger, *What is life?*

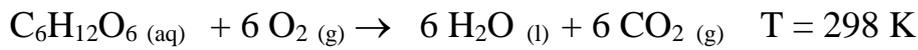
Thermodynamische Daten zur aeroben Atmung und zur Photosynthese

R. W. Soukup

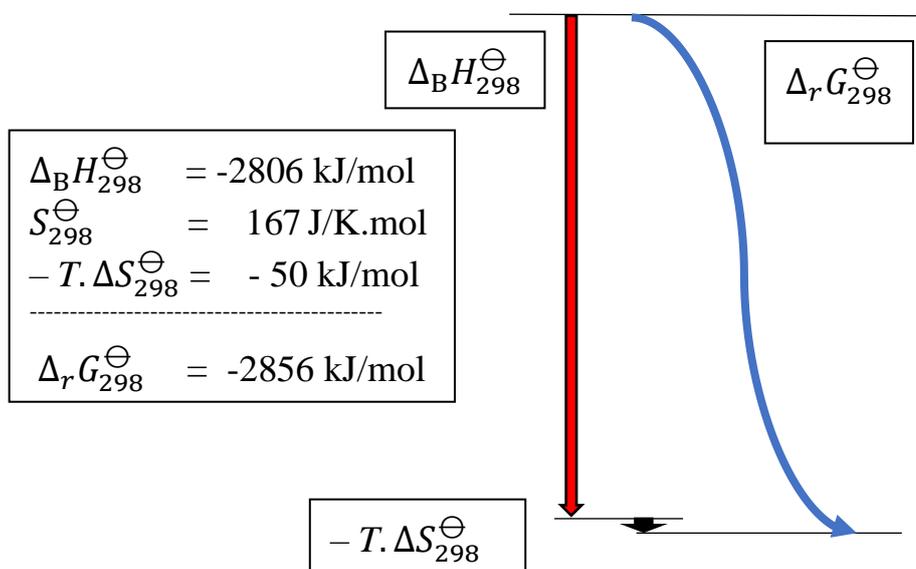
Die Atmung und die umgekehrt ablaufende Photosynthese sind wohl die für unser Leben wichtigsten chemischen Reaktionen.

Die Umsetzung von Glucose mit O₂ zu CO₂ und H₂O bei der aeroben Atmung

Zunächst zur Atmung: Nur um einen ersten Eindruck von den energetischen Verhältnissen zu erhalten und - im Gegensatz zur realen Situation in Lebewesen - betrachten wir zunächst die zugrundeliegende Reaktion in einem abgeschlossenen System. Folgende Reaktionsgleichung liegt der Berechnung der thermodynamischen Daten zugrunde:



	$\Delta_{\text{B}}H_{298}^{\ominus}$ kJ/mol	S_{298}^{\ominus} J/K.mol
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{aq})$	-1268	212
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	205
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-286	67
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-393	214



Naiverweise hätte man vermuten können, dass bei der Umsetzung von einem mol fester Glucose mit 6 mol gasförmigem Sauerstoff zu 6 mol flüssigem Wasser und 6 mol gasförmigem Kohlendioxid entropisch begünstigt ist. Dem ist aber nicht so. Beinahe die gesamte Triebkraft der Reaktion rührt von der freiwerdenden Reaktionswärme her: 12 Sauerstoffatome erhalten bei der Oxidation pro Atom je zwei Elektronen, sie ziehen im CO₂ (begünstigt durch die Positionierung der Sauerstoffatome an den äußersten Enden des Moleküls) nahe an den positiv geladenen und von den inneren Elektronen wenig abgeschirmten Atomkern. Zusätzlich ist es der oben angesprochene Delokalisierungseffekt von vier Elektronen der 4e⁻-3Z-π-Bindung (Vierelektronendreizentrenbindung), die einen weiteren Beitrag zur stark negativen Reaktionsenthalpie liefert.

Im Körper wird ein Teil der freien Energie¹ von 2856 kJ/mol in Form von ATP „gespeichert“: Pro 1 Mol Glucose werden 38 ADP-Moleküle in 38 ATP-Moleküle umgewandelt. Dabei wird eine Energie von 1160 kJ umgesetzt. Es verbleibt demnach noch eine Energie von 1696 kJ pro 1 mol Glucose, die zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur verwendet und in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird - was letztlich natürlich zur Erhöhung der Entropie des Gesamtsystems (Körper + Umgebung) führt.²

Photosynthese

Das Erstaunlichste ist, dass die eben beschriebenen Reaktion, bei der so viel an Enthalpie frei wird und die mit einer so großen Triebkraft ausgestattet ist, umkehrbar ist. Dass dies möglich ist, hat die Natur auf unserer Erde vor etwa 3,2 Milliarden Jahren „entdeckt“. Erste Hinweise für oxygene Photosynthese (also einer Photosynthese, bei der Sauerstoff frei wird) wurden im heutigen Australien gefunden (es handelt sich um nicht-pyritische, an organischem Material reiche schwarze Schieferschichten, die auf 3,2 Ga datiert werden konnten).³

Die Erforschung der Photosynthese war ein langer Weg, der bis heute keineswegs abgeschlossen ist. Die Erforschungsgeschichte begann 1779 als *Jan Ingenhousz* entdeckte, dass der von *Priestley* zu ersten Mal beschriebene und in grünen Blättern gebildete Sauerstoff nur dann entsteht, **wenn die Blätter dem Licht ausgesetzt sind**. In einer weiteren Publikation stellte er 1796 fest, dass die

¹ Verwendet man die thermodynamischen Daten für feste Glucose bzw. statt den Werten des flüssigen Wassers die des gasförmigen, so ergeben sich leicht unterschiedliche Werte für die freie Energie.

² Über ca. 36⁰C Außentemperatur verbleibt für den Menschen allein der Verdunstungsvorgang beim Schwitzen zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur.

³ R. Buick, “When did oxygenic photosynthesis evolve?”, *Phil. Trans. R. Soc. London, B Biol. Sci.* **363**/1504 (2008) 2731–2743.

Pflanze der aufgenommenen „Kohlensäure“ den Kohlenstoff als Nahrung entnimmt und den Sauerstoff „aushaucht“.

Heute wissen wir, dass die Prozesse, die in jedem Blatt ablaufen, von unglaublicher Komplexität sind – nichts anderes als ein Wunder, und unmöglich in kurzen Worten auch nur ansatzweise zusammenzufassen. Im Rahmen dieses kurzen Aufsatzes ist es nur möglich, den einen oder anderen Ansatz des einen oder anderen Aspektes herauszugreifen.⁴

Was macht eigentlich ein Baum?

Jürgen Keller vom Institut für Fluid- und Thermodynamik der Universität Siegen hat 2013 am Beispiel einer ca. 100 Jahre alten und ca. 20m hohen Eiche gezeigt, in welcher Weise wir uns die Stoff- und Energiebilanz eines derartigen Baumes vorstellen können.⁵ Die Blattfläche beträgt 1600 m². Bei einer mittleren Sonnenscheindauer von 10 Stunden pro Tag mit einer Leistung von 0,8 kW/m² produziert dieser Baum 12 kg Traubenzucker pro Tag (das entspricht etwa 67 mol Glucose) und 12,8 kg Sauerstoff, indem er der Atmosphäre 17,6 kg Kohlendioxid entzieht.

Die dafür notwendige Strahlungsenergie beträgt 205 MJ pro Tag. (Zur Verfügung stünden pro Tag für die genannte Fläche nämlich $E_{SR} = 3,3$ GJ/Tag, daher wird nur etwa 6,3% der vorhandenen Strahlungsenergie für den Photosyntheseprozess genützt. In der produzierten Glucose werden (zunächst im Blatt) pro Tag **84,3 MJ chemisch gespeichert** (das sind 2,6% der Lichtenergie, die im Spiel ist).

Wie kann man diesen Prozess im Sinne der Thermodynamik eines Systems im Fließgleichgewicht verstehen und beschreiben?

Jürgen Keller machte folgenden Vorschlag: Das ideale phototrope System Σ bei Normalbedingungen T und p wandelt CO₂ und Wasser in Glucose und Sauerstoff um - unter Ausnützung von solarer Strahlung (SR).

Im stationären Zustand wird für die Energiebilanz pro mol produzierter Glucose zunächst angenommen:

⁴ Zum CO₂-Molekül siehe: R. W. Soukup, „Zum Verständnis der besonderen Eigenschaften von Kohlen(stoff)dioxid“: <http://www.rudolf-werner-soukup.at/Publikationen/Dokumente/Varia/CO2.pdf>

⁵ J. U. Keller, „Thermodynamic Analysis of Photosynthesis“ 2013: https://www.researchgate.net/publication/266869784_Thermodynamic_Analysis_of_Photosynthesis (13.2.2021)

E. Schrödinger, Was ist Leben?, 1944: <https://docplayer.org/43783-Erwin-schroedinger-was-ist-eben.html>

$$\Delta_B H_{298}^\ominus + E_{SR} - E_{iR} = 0$$

d.h. zur Reaktionsenthalpie, die hier vereinfachend mit der bei 298 K gleichgesetzt wird, müssen pro mol die Energie des absorbierten Sonnenlichts dazugezählt und die in Form von Infrarotstrahlung emittierte Energie abgezogen werden.

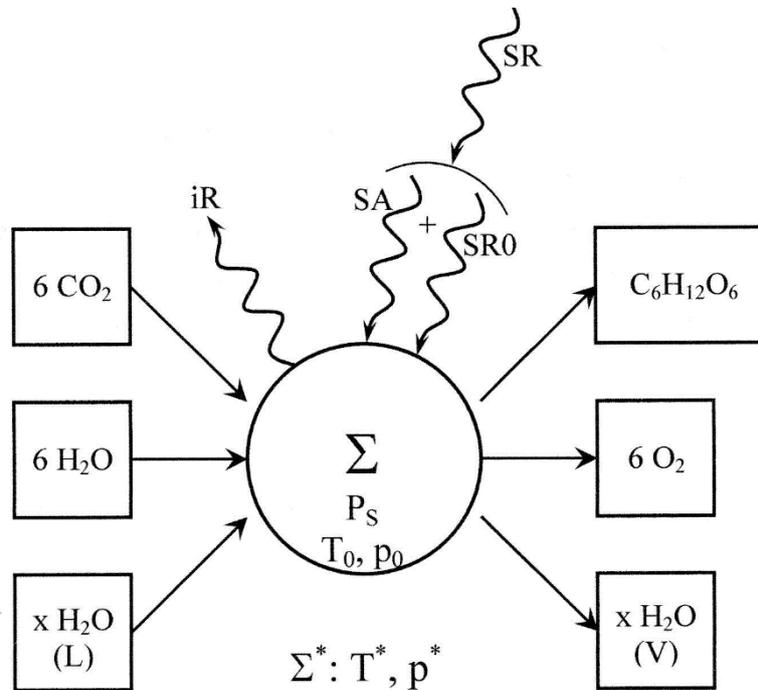


Abb. 1. Ideales phototrophes System im Fließgleichgewicht: Σ (Blätter eines Baumes), das Kohlendioxid aus Luft und flüssigem Wasser in Kohlenhydrate und Sauerstoff umwandelt unter Nutzung der Energie der Sonnenstrahlung (SR). Darüber hinaus kann Sonnenstrahlung in den Blättern absorbiert werden, um Wasser zu verdunsten, oder als Infrarotstrahlung (IR) wieder emittiert werden, beides Prozesse, die dazu dienen, die bei der Photosynthese erzeugte Entropie zu exportieren. Umgebungssystem: Σ^* mit Temperatur T^* . Die einfallende Sonnenstrahlung (solar radiation) SR wird in zwei Teile geteilt: $\text{SR} = \text{SR}_0 + \text{SA}$. SR_0 ist jener Anteil der Strahlung, die bei 298 K und SA jene, die entsprechend der Temperatur der Sonnenphotosphäre von 5800 K absorbiert wird. Der Energie- und Entropietransport ans kühle Weltall erfolgt über Infrarotstrahlung iR . Quelle: E. U. Keller 2013: https://www.researchgate.net/publication/266869784_Thermodynamic_Analysis_of_Photosynthese (30.7.2021)

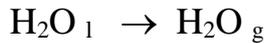
Eine entsprechende Gleichung für die dabei abgegebenen bzw. aufgenommenen Entropien darf selbstverständlich nicht ebenfalls den Wert 0 ergeben. Es muss eine Entropieproduktion des Systems $P_S > 0$ geben:

$$\Delta S_{298}^\ominus + S_{SR} - S_{iR} + P_S = 0$$

Grundsätzlich gibt es zum Erreichen einer Entropieproduktion für ein derartiges System zwei Möglichkeiten:

1.) eine zusätzliche Absorption von Sonnenlicht mit anschließender Emission von Licht im IR-Bereich;

2.) eine zusätzliche Absorption von Sonnenlicht um Wasser zur Verdunstung zu bringen und in Form von Wasserdampf an die Umgebung abzugeben.



Der Entropietransport durch Verdunstung ist überaus effektiv! (Die molare Verdampfungsenthalpie von Wasser ist 43,2 kJ bei 298 K.) Prof. Keller berechnete die minimale Zahl an Molen Wasser pro 1 mol produzierter Glucose, die notwendig sind, um den Prozess in Gang zu bringen mit ca. 6,2 mol.

Es gilt demnach: Es ist für die Produktion von 1 mol Glucose notwendig, dass (zusätzlich zu den 6 mol Wasser für die chemische Reaktion) mindestens 6,2 mol Wasser über die Blätter zur Verdunstung verdunsten, um die notwendige Entropieänderung zur Verfügung zu haben. Diese entspricht einer zusätzlich notwendigen Enthalpie von ca. 200 kJ pro 1 mol Glucose. Letztlich ist eine eingestrahelte Energie von $E_{SR} = 3083$ kJ pro 1 mol Glucose notwendig.

Für den Ablauf der Photosynthesereaktion ist nicht nur Sonnenlicht im Maße der quasi umgekehrt zur Atmung ablaufenden Reaktion notwendig, es ist zusätzlich ein Kühlungsprozess bzw. eine Wärmeenergieabgabe (via Atmosphäre an das kalte Weltall) erforderlich!

Die experimentelle Überprüfung der Überlegungen und Berechnungen ergibt ein modifiziertes Ergebnis: Mit jener Energie für die am Tag von erwähnten Eiche produzierten 67 mol Glucose von 84,3 MJ/Tag müssten (bei 25°C und ohne Berücksichtigung der in Blättern real herrschenden Verhältnisse) 1,36 t Wasser zur Verdunstung gebracht werden. Gemessen wurde allerdings nur ca. 400 kg, was so zu interpretieren ist, dass einerseits das Wasser in den Blättern in einer Art adsorbiertem Zustand vorhanden ist und für die Verdunstung etwa doppelt so viel an Wärmeenergie benötigt wie reines Wasser und dass andererseits ein Teil der Energie durch Abstrahlung verbraucht wird.

Berücksichtigt werden muss also, dass bei der Photosynthese ein Teil der nicht reflektierten Lichtenergie dazu verwendet wird, Wasser, das über die feinen Transportkanälchen an die Blätter herangeführt wird, zu verdunsten. Und: Ein weiterer Entropietransport via IR-Abstrahlung im Spiel.

Die Erde als „Photonenmühle“

Werner Eberling hat das, was thermodynamisch auf der Erde insgesamt abläuft, als „Photonenmühle“ bezeichnet:^{6,7} Was die Erde an Strahlung empfängt, ist Energie in Form von Photonen, die von der Oberfläche der Sonne bei ca. 5800 K abgestrahlt werden, und die von der Erde zum Teil reflektiert, zum Teil aber in Form von Infrarotstrahlung ans 3K „kalte“ Weltall abgestrahlt wird. Die Gesamtenergie an eingestrahelter und abgestrahlter Energie bleibt über längerer Zeiten hinweg gesehen gleich. Die Energiemenge – im Bild der „Photonenmühle“: das „Wasser der Mühle“ – ist vor der Mühle wie nach der Mühle die gleiche. Es gibt aber einen entscheidenden Unterschied der Art der eingestrahnten und der Art der abgestrahlten Energie. (Im Bild: das Wasser hat nachher eine geringere Lageenergie.) Eingestrahlt wird hauptsächlich hochfrequentes Licht, abgestrahlt wird Infrarotstrahlung, also wesentlich längerwellige elektromagnetische Strahlung.

Die Strahlungsleistung der Sonne (bei einer Oberflächentemperatur von ca. 5800K) beträgt 342 Watt pro 1 m² Erdoberfläche.⁸ Davon wird etwa 108 W/m² von Wolken, Aerosolen in der Luft und vom Erdboden (z. B. vom Eis) reflektiert. Verbleiben 234 W/m². Die dieser Leistung entsprechende Energie von 234 J muss letztlich (hauptsächlich im sogenannten großen Strahlungsfenster zwischen 7 und 14 µm) auch wieder an das beinahe schwarze Weltall abgegeben werden, nämlich in Form langwelliger Infrarotstrahlung, wobei die mittlere Temperatur der Erdoberfläche meist mit 15°C (demnach 288) K angenommen wird.

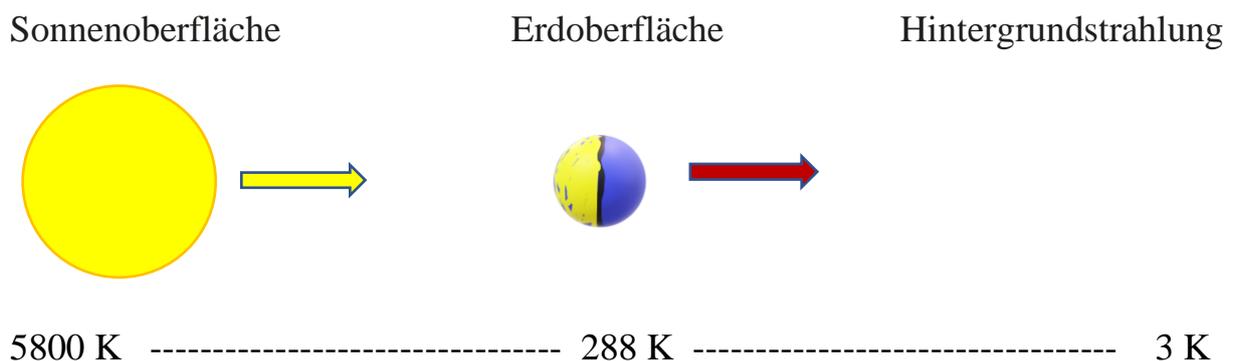


Abb. 2. Energieflüsse und Temperaturverhältnisse des Systems Sonne/Erde/All.

⁶ Werner Eberling, „Selbstorganisation – Entwicklung des Konzeptes und neue Anwendungen“, Leibniz-Sozietät/Sitzungsberichte 60 (2003) 37–47: https://leibnizsozietat.de/wp-content/uploads/2012/11/05_eberling.pdf

⁷ Werner Eberling, Andreas Engel, Rainer Feistel, *Physik der Evolutionsprozesse*. Akademie-Verlag, Berlin 1990..

⁸<https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/informationsportal-klimawandel/klimasystem/umsetzungen/energiebilanz-der-erde> (18.5.2021)

Nach Max Planck ist es möglich der Strahlung eine Entropie zuzurechnen.⁹ Um die Entropieproduktion (pro m² und pro Sekunde) abzuschätzen setzen wir:¹⁰

$$S = 4/3 \cdot E/T$$

Zunächst für die eingestrahlte Energie: $S_{\text{ein}} = 4/3 \cdot 234/5800 = 0,05 \text{ J/K.m}^2.\text{s}$

Dann für das abgestrahlte Energie: $S_{\text{aus}} = 4/3 \cdot 234/288 = 1,09 \text{ J/K.m}^2.\text{s}$

Die Energie muss bei der Abstrahlung auf viel mehr Lichtteilchen aufgeteilt werden als bei der Einstrahlung: $80 \cdot 10^{-21} \text{ J/Photon}$ gegen $4 \cdot 10^{-21} \text{ J/Photon}$.¹¹

Daraus folgt: Wenn es ein System schafft, das hochfrequent eingestrahktes Licht, nicht gleich in „entwertete“ Wärmeenergie umzusetzen, sondern anderweitig z.B. dazu zu verwenden, durch Anhebung von Elektronen auf höhere Energieniveaus chemische Reaktionen in Gang zu setzten, die sonst unmöglich wären, dann können erstaunliche Vorgänge in Gang gesetzt und erhalten werden.¹²

⁹ D. Mauzerall, “Thermodynamics of primary photosynthesis”, Photosynth. Res. 116 (2013) 363; A. Bardow, Vorlesung Thermodynamik II, WS 2016, TH Aachen, Institut für Technische Verbrennung Kap 5.73, Folie 5.7 - 11: https://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/Thermodynamik_II/WS16_Vorlesungen/Thermodynamik_II_Kap5_Teil1vo_n1.pdf (18.5.2021)

¹⁰ Keller 2013 op. cit., Equation PH 7;

¹¹ Vergleiche diesen Faktor 20 mit den Angaben im Kapitel 7.4 (Sektor 62) „Reversible und irreversible Prozesse mit Licht“ in: Friedrich Herrmann, Holger Hauptmann, Der Karlsruher Physikkurs, Auflage von 2014: http://www.physikdidaktik.uni-karlsruhe.de/download/thermodynamik_sekii.pdf (30.7.2021)

¹² Die simple physikalische Variante des Vorgangs, bei der die von der Sonne auf die Erde eingestrahlte Energie nicht gleich wieder in Wärme umgesetzt wird, ist die einer Aggregatsumwandlung, also beispielsweise der Verdunstung des Wassers der Meere, was zu Wetterphänomenen führt, die auch für das Leben auf diesem Planeten nicht unerheblich sind.