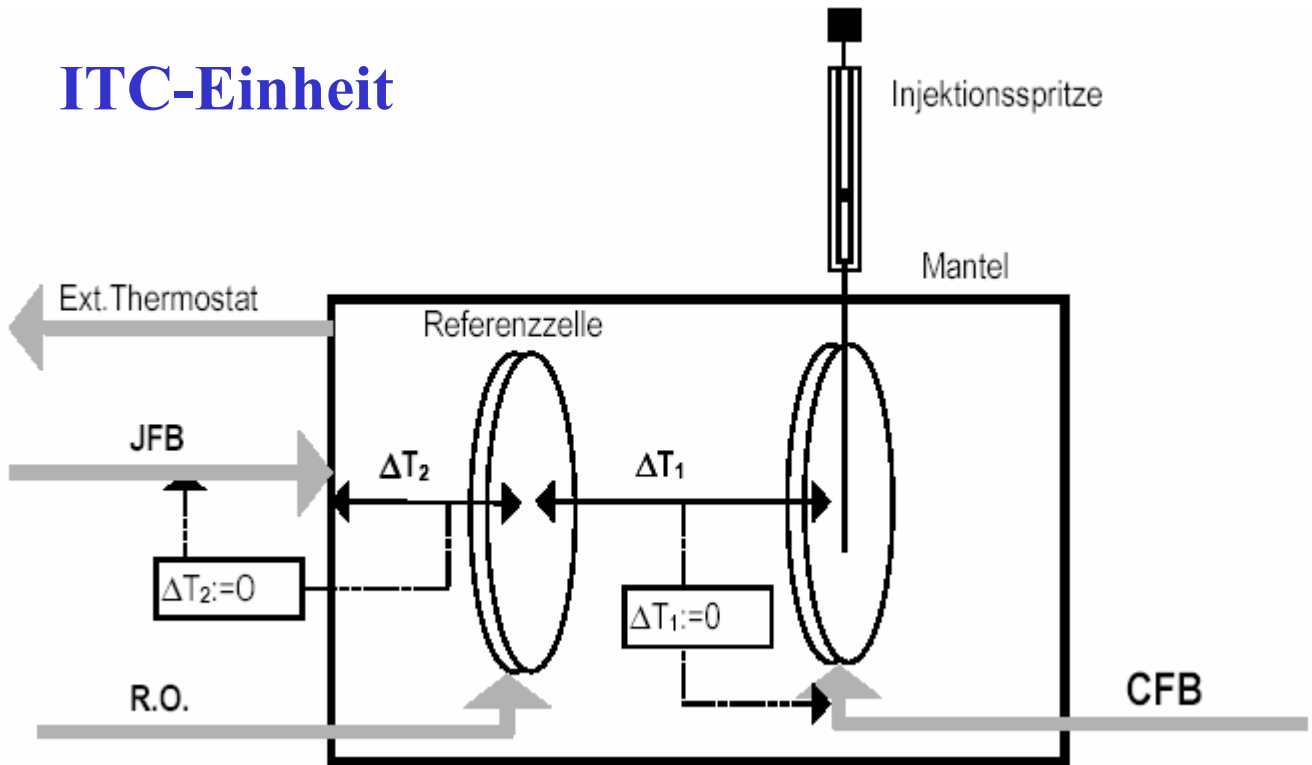


Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)

Methode zur Bestimmung von Mischungsenthalpien und damit verbundenen thermodynamischen Größen (Diss. H. Heerklotz)

ITC-Einheit



Die Probenzelle und die identische Referenzzelle (münzenförmiges Volumen 1,4 mL) befinden sich in einer wärmeisolierten Hülle. Die Referenzzelle wird mit sehr geringer konstanter elektrischer Leistung geheizt (R.O.) und die Probenzelle wird gleichzeitig mit der Leistung CFB (0...418 μ W) so geheizt, dass ihre Temperatur gleich der der Referenzzelle ist, d. h. dass stets $\Delta T_1 \approx 0$ gilt. Eine Injektion, die in der Probenzelle zur Wärmeentwicklung führt, erzeugt einen abwärts gerichteten Peak im CFB-Signal. Ist der durch die Injektion verursachte Prozess endotherm, zeigt der Peak nach oben. Die Temperatur der wärmeisolierten Hülle wird so geregelt, dass sie die Temperatur der Zellen besitzt ($\Delta T_2 \approx 0$). Die Regelung funktioniert nur, wenn der externe Thermostat bei höherer Temperatur arbeitet als die wärmeisolierte Hülle.

ITC-Messgröße

Das CFB-Signal des Kalorimeters wird durch definierte elektrische Heizleistung der Referenzzelle kalibriert, so dass das über die Zeit integrierte CFB-Signal einer Injektion genau der Mischungsenthalpie zwischen Zellinhalt vor der Injektion und dem Inhalt des injizierten Volumens bei dem Druck p und der Temperatur T des Experiments entspricht:

$$\int_0^{\infty} \text{CFB}(t) dt \equiv \Delta Q = H(N_c + N_s, p, T) - H(N_c, p, T) - H(N_s, p, T)$$

Enthalpie der Mischung
von Zellinhalt und Injektion.

Die Durchmischung wird durch Rühren
der Injektionsnadel unterstützt, deren
Spitze eine Rührschaufel ist.

Enthalpie des
Zellinhalts vor
der Injektion

Enthalpie des
Injektions-
volumens

Das Volumen einer Injektion (V_s , hier 1...30 μL) ist immer klein gegenüber dem Volumen der Probenzelle (V_c , hier 1,345 mL), ebenso wie die Zahl N_s der injizierten Mol(ekül)e klein ist gegenüber der Zahl N_c der Mol(ekül)e in der Zelle vor der Injektion.

Die **Detektions-Empfindlichkeit** liegt bei ca. 0,2 $\mu\text{J/s}$.

Aus den **primären Messdaten $\Delta Q(p, T, N_s)$** können dann wichtige thermodynamische Parameter der bei den Injektionen ablaufenden Reaktionen (**Aggregationen, chemische Bindungen, Phasenumwandlungen**) ermittelt werden wie z. B. **Bindungskonstanten, kritische Konzentrationen, Umwandlungsenthalpien und -entropien**.

Thermodynamische Grundlagen

Extensivität und Partielle molare Größen

Wir betrachten ein makroskopisches System bestehend aus Φ unterschiedlichen Phasen $\varphi = 1, 2, \dots, \Phi$, wobei sich in der Phase φ von der Substanz (= ‚Komponente‘) κ die Menge $N_{\kappa\varphi}$ (Molzahl) befindet. Für eine extensive Größe \underline{H} (gekennzeichnet durch unterstrichenes Symbol) dieses Systems bei gegebenem Druck p und gegebener Temperatur T gilt dann mit der beliebigen positive Zahl α die Gleichung

$$\underline{H}(\alpha N_{\kappa\varphi}, p, T) = \alpha \underline{H}(N_{\kappa\varphi}, p, T)$$

Bildet man die Ableitung nach α an der Stelle $\alpha = 1$, so erhält man

$$\sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial \underline{H}(N_{\kappa\varphi}, p, T)}{\partial N_{\kappa\varphi}} \right)_{N_{\kappa'\varphi'}, p, T} \equiv \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \overline{H}_{\kappa\varphi}(x_{\kappa'\varphi'}, p, T) = \underline{H}(N_{\kappa\varphi}, p, T)$$

Die durch Überstreichen gekennzeichneten partiellen molaren Größen

$$\overline{H}_{\kappa\varphi}(x_{\kappa\varphi}, p, T) \equiv \left(\frac{\partial \underline{H}(N_{\kappa\varphi}, p, T)}{\partial N_{\kappa\varphi}} \right)_{N_{\kappa'\varphi'}, p, T}$$

hängen nur noch von den Molenbrüchen

$$x_{\kappa\varphi} \equiv \frac{N_{\kappa\varphi}}{N_{\varphi}} = \frac{N_{\kappa\varphi}}{\sum_{\kappa'} N_{\kappa'\varphi}}$$

der Komponenten in der jeweiligen Phase ab.

Gibbs-Duhem-Gleichung

Da eine extensive Größe eine homogene Funktion erster Ordnung in den Stoffmengen ist,

$$\underline{H}(N_{\kappa\varphi}, p, T) = \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \bar{H}_{\kappa\varphi}(x_{\kappa'\varphi}, p, T)$$

folgt

$$\sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa\varphi}}{\partial N_{\kappa'\varphi}} \right)_{N_{\kappa''\varphi}, p, T} \equiv 0$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

Wir beweisen diese Gleichung durch Nachrechnen:

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa\varphi}}{\partial N_{\kappa'\varphi}} \right)_{N_{\kappa''\varphi}, p, T} &= \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_{\kappa\varphi} \partial N_{\kappa'\varphi}} \right)_{N_{\kappa''\varphi}, p, T} = \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial N_{\kappa\varphi}} \right)_{N_{\kappa''\varphi}, p, T} = \\ &= \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \sum_{\kappa''\varphi'} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa''\varphi'}} \right) \frac{\partial x_{\kappa''\varphi'}}{\partial N_{\kappa\varphi}} = \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \sum_{\kappa''\varphi'} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa''\varphi'}} \right) \delta_{\varphi'\varphi} \left(\frac{\delta_{\kappa''\kappa}}{N_{\varphi'}} - \frac{N_{\kappa''\varphi'}}{N_{\varphi'}^2} \right) = \\ &= \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \sum_{\kappa''} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa''\varphi}} \right) \left(\frac{\delta_{\kappa''\kappa}}{N_{\varphi}} - \frac{N_{\kappa''\varphi}}{N_{\varphi}^2} \right) = \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa\varphi}} \right) \left(\frac{1}{N_{\varphi}} \right) - \sum_{\kappa\varphi} N_{\kappa\varphi} \sum_{\kappa''} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa''\varphi}} \right) \frac{x_{\kappa''\varphi}}{N_{\varphi}} = \\ &= \sum_{\kappa\varphi} x_{\kappa\varphi} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa\varphi}} \right) - \sum_{\kappa\varphi} x_{\kappa\varphi} \sum_{\kappa''} \left(\frac{\partial \bar{H}_{\kappa'\varphi}}{\partial x_{\kappa''\varphi}} \right) x_{\kappa''\varphi} \equiv 0 \end{aligned}$$

mit

$$x_{\kappa\varphi} \equiv \frac{N_{\kappa\varphi}}{N_{\varphi}}$$

$$N_{\varphi} \equiv \sum_{\kappa} N_{\kappa\varphi}$$

$$\sum_{\kappa} x_{\kappa\varphi} = 1$$

Beispiel: **Vollständige Mischbarkeit in einer binären Phase**

Zwei Substanzen (z. B. '1' = H₂O und '2' = D₂O) in einer flüssigen Phase:

$$N = N_1 + N_2$$

Gesamtanzahl der Mole

$$x_1 = \frac{N_1}{N} \equiv x$$

Molenbrüche der Komponenten 1 und 2 in der Mischung

$$x_2 = \frac{N_2}{N} = 1 - x$$

$$\underline{H}(N_1, N_2) = N_1 \bar{H}_1(x) + N_2 \bar{H}_2(x) = N \cdot H(x)$$

Enthalpie der Mischung

$$H(x) = x \bar{H}_1(x) + (1 - x) \bar{H}_2(x) \quad \text{Molare Enthalpie der binären Mischung}$$

Die Ableitung der molaren Enthalpie nach dem Molenbruch x ergibt

$$\frac{dH(x)}{dx} = \bar{H}_1(x) - \bar{H}_2(x)$$

denn

$$x \frac{d\bar{H}_1(x)}{dx} + (1 - x) \frac{d\bar{H}_2(x)}{dx} \equiv 0$$

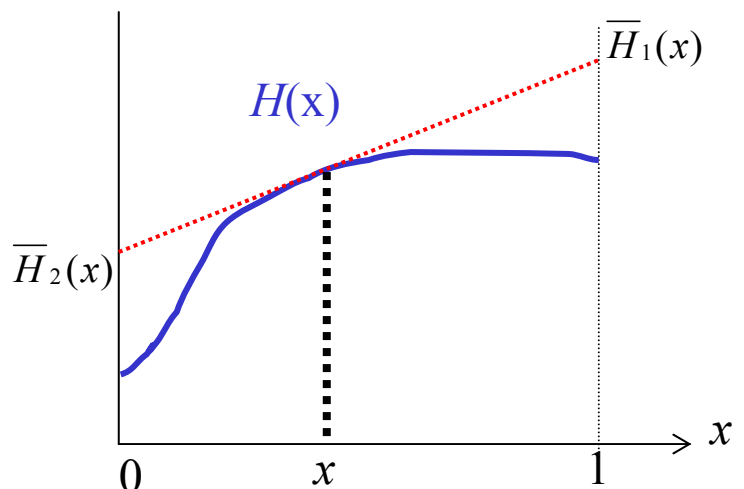
Kennt man $H(x)$, dann kann man auf einfache Weise die partiellen molaren Enthalpien ermitteln:

Analytisch:

$$\bar{H}_1(x) = H(x) + (1 - x) \frac{dH(x)}{dx}$$

$$\bar{H}_2(x) = H(x) - x \frac{dH(x)}{dx}$$

Geometrisch:



Welches ITC-Signal $\Delta Q(x, x_s)$ misst man, wenn sich in der Probenzelle die Mischung beim Molenbruch x befindet und man dazu mit der Spritze eine Mischung mit dem Molenbruch x_s dazu titriert?

Die sich auf die Spritze beziehenden Größen erhalten den Index s .

$$N_s = N_{1s} + N_{2s} \quad x_s = \frac{N_{1s}}{N_s}$$

$$\Delta Q(x, x_s) = (N + N_s)H(x') - NH(x) - N_s H(x_s)$$

$$x' = \frac{N_1 + N_{1s}}{N + N_s} = x \frac{N}{N + N_s} + x_s \frac{N_s}{N + N_s} = x + (x_s - x) \cdot \delta$$

Molenbruch in der Zelle nach der Mischung

mit der infinitesimalen Größe $\delta \equiv \frac{N_s}{N + N_s} \ll 1$

Daher gilt

$$H(x') \approx H(x) + \frac{dH(x)}{dx} \cdot (x_s - x) \delta$$

und man erhält

$$\begin{aligned} \Delta Q(x, x_s) &\approx (N + N_s) \left[H(x) + (x_s - x) \delta \cdot \frac{dH(x)}{dx} \right] - NH(x) - N_s H(x_s) \approx \\ &\approx N_s \left\{ H(x) + (x_s - x) \cdot \frac{dH(x)}{dx} - H(x_s) \right\} \end{aligned}$$

Die auf die Anzahl der injizierten Mole bezogene ITC-Wärme ist damit

$$q(x, x_s) \equiv \frac{\Delta Q(x, x_s)}{N_s} \approx H(x) + (x_s - x) \cdot \frac{dH(x)}{dx} - H(x_s) \quad (1)$$

Drückt man die molare Enthalpie durch ihre partiellen molaren Bestandteile aus, so ergibt sich

$$q(x, x_s) \approx x \bar{H}_1(x) + (1-x) \bar{H}_2(x) + (x_s - x) \cdot (\bar{H}_1(x) - \bar{H}_2(x)) - x_s \bar{H}_1(x_s) - (1-x_s) \bar{H}_2(x_s)$$

$$q(x, x_s) \approx x_s (\bar{H}_1(x) - \bar{H}_1(x_s)) + (1-x_s) \cdot (\bar{H}_2(x) - \bar{H}_2(x_s)) \quad (2)$$

Aus Gl. (1) erkennt man, dass mit Hilfe von ITC die molare Enthalpie einer binären Mischung mit Ausnahme des Funktionswerts selbst und des Werts der ersten Ableitung nach dem Molenbruch x bestimmt werden kann:

$$q(x, x_s) \approx H(x) + (x_s - x) \cdot \frac{dH(x)}{dx} - H(x_s) = - \sum_{k=2}^{\infty} \frac{(x_s - x)^k}{k!} \cdot \frac{d^{(k)}H(x)}{dx^k} \quad (1a)$$

Aus Gl. (2) sieht man, dass für $x_s = 0$ oder 1 (in diesen Fällen titriert man die reine Komponente 2 oder die reine Komponente 1 zur Mischung beim Molenbruch x) die normierte ITC-Wärme die Differenz zwischen der partiellen molaren Enthalpie der Komponente beim Molenbruch x und der molaren Enthalpie der reinen Komponente ist:

$$\begin{aligned} q(x, x_s = 0) &\equiv q_2(x) \approx \overline{H}_2(x) - \overline{H}_2(0) \\ q(x, x_s = 1) &\equiv q_1(x) \approx \overline{H}_1(x) - \overline{H}_1(1) \end{aligned} \quad (2a)$$

Man führt daher zweckmäßigerweise die **molare Exzessenthalpie** als Differenz zwischen der molaren Enthalpie der realen Mischung und der molaren Enthalpie bei idealer Mischung ein:

$$\begin{aligned} H_{\text{exc}}(x) &\equiv x[\overline{H}_1(x) - H(1)] + (1-x)[\overline{H}_2(x) - H(0)] = \\ &= x\overline{H}_{1\text{exc}}(x) + (1-x)\overline{H}_{2\text{exc}}(x) \end{aligned}$$

Daher ist die bei Titration der reinen Komponente 2 gemessene normierte ITC-Wärme gerade die **Partielle molare Exzessenthalpie** dieser Komponente.

$$\begin{aligned} q_2(x) &\approx \overline{H}_{2\text{exc}}(x) \\ q_1(x) &\approx \overline{H}_{1\text{exc}}(x) \end{aligned} \quad (2b)$$

Bei einer **idealen Mischung** verschwindet die Exzessenthalpie und damit auch die Mischungswärme.

Thermodynamische Konsistenzbedingung für ITC-Wärmen

Da die ITC-Wärmen $q_1(x)$ und $q_2(x)$ partielle molare Exzessenthalpien darstellen, sind sie nicht unabhängig voneinander.

Es gilt die **Gibbs-Duhem-Gleichung**

$$x \frac{dq_1(x)}{dx} + (1-x) \frac{dq_2(x)}{dx} \equiv 0$$

woraus man die folgenden Beziehungen herleiten kann:

$$q_1(x) = - \int_1^x \frac{1-\xi}{\xi} \frac{dq_2(\xi)}{d\xi} d\xi = - \frac{1-x}{x} q_2(x) + \int_x^1 \frac{q_2(\xi)}{\xi^2} d\xi$$
$$q_2(x) = - \int_0^x \frac{\xi}{1-\xi} \frac{dq_1(\xi)}{d\xi} d\xi = - \frac{x}{1-x} q_1(x) + \int_0^x \frac{q_1(\xi)}{(1-\xi)^2} d\xi$$

Man kann demnach **aus der Messung der Größe $q_1(x)$ die Größe $q_2(x)$ berechnen** und umgekehrt. Die thermodynamische Konsistenz der gemessenen Daten kann mit Hilfe dieser Gleichungen überprüft werden.

Weiterhin gilt

$$\int_0^1 \xi \frac{dq_1(\xi)}{d\xi} d\xi + \int_0^1 (1-\xi) \frac{dq_2(\xi)}{d\xi} d\xi = - \int_0^1 q_1(\xi) d\xi + \int_0^1 q_2(\xi) d\xi \equiv 0$$

d. h. dass **die Flächen unter den beiden Kurven $q_1(x)$ und $q_2(x)$ gleich** sein müssen, wenn die Messung fehlerfrei durchgeführt wurde.

Bei der Herleitung der obigen Gleichungen wurde berücksichtigt, dass gilt $q_1(1) = q_2(0) = 0$

weil die Titration zweier gleicher Substanzen keinen Wärmeeffekt ergibt.

Binäre Reguläre Lösung

Der einfachste nichttriviale Ansatz für die molare Exzessenthalpie ist

$$H_{\text{exc}}(x) = h_0 x(1-x) \quad \text{mit der Konstanten } h_0$$

Im Ansatz wurde berücksichtigt, dass die Exzessenthalpie für die reinen Substanzen verschwindet.

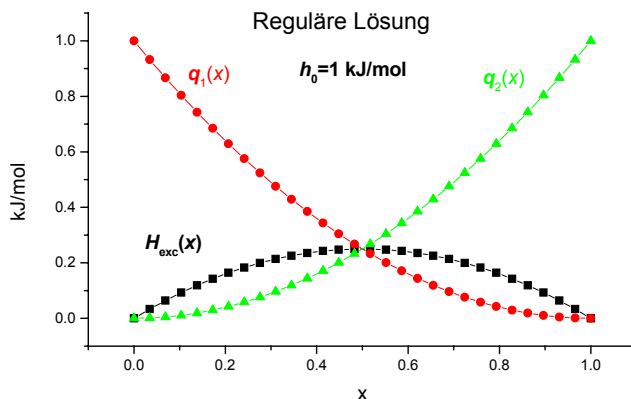
Man erhält dann mit $\frac{dH_{\text{exc}}(x)}{dx} = (1-2x)h_0$ für die ITC-Wärmen:

$$q_1(x) = \overline{H}_{1\text{exc}}(x) = H_{\text{exc}}(x) + (1-x) \frac{dH_{\text{exc}}(x)}{dx} = (1-x)^2 h_0$$

$$q_2(x) = \overline{H}_{2\text{exc}}(x) = H_{\text{exc}}(x) - x \frac{dH_{\text{exc}}(x)}{dx} = x^2 h_0$$

Allgemein gilt für die reguläre Mischung

$$q(x, x_s) = (x - x_s)^2 h_0 \quad (\text{s. Gl. (1)})$$



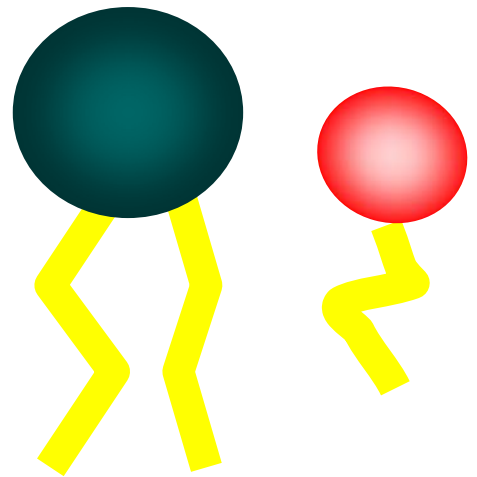
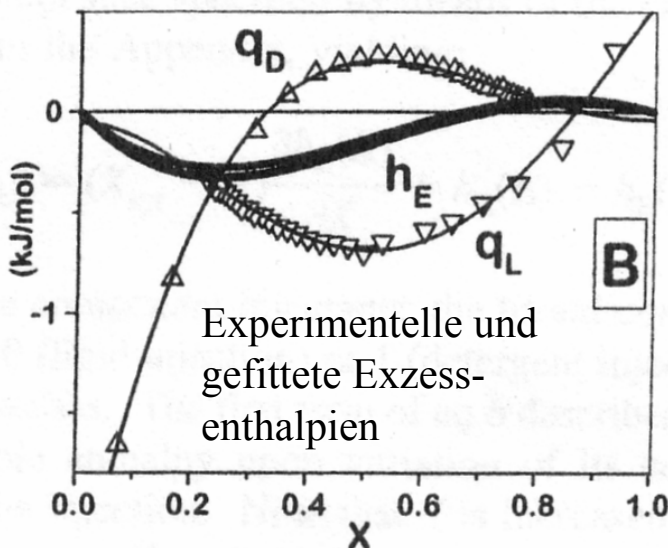
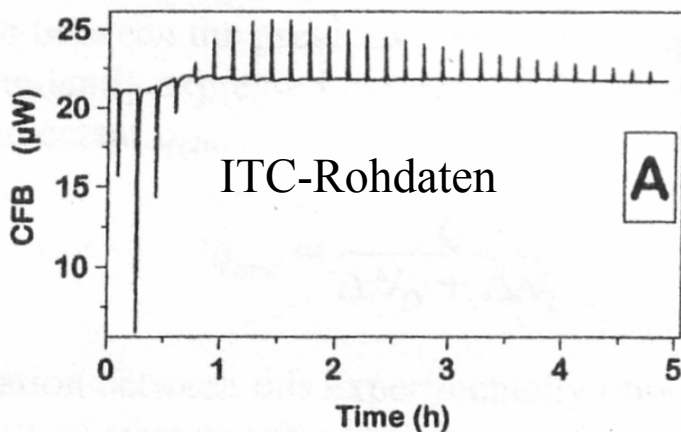
Bemerkung: In einer regulären Lösung verschwindet die Mischungsentropie

Quasibinäre Lösungen

Wir betrachten Substanzen, die in wässriger Lösung Aggregate (Vesikel, Mizellen) bilden. Bei genügend hoher Aggregatkonzentration (\approx mM) vernachlässigt man die in der Lösung noch vorhandenen Monomere ($CMC \approx \mu M$).

Mischt man zwei dieser Substanzen, dann erfolgt die Mischung in den Aggregaten. Man spricht von quasibinären Mischungen, und ignoriert den Einfluss des im Überschuss vorliegenden Wassers auf die Mischung der beiden Komponenten in den Aggregaten.

Beispiel: $C_{12}E_3$ +POPC, *H.Heerklotz et al.* J. Phys. Chem. **B102** 5363 (1998)



ITC-Experiment:
10 μ L-Injektionen einer 39 mM $C_{12}E_3$ -Vesikel-dispersion titriert zu einer 2,45 mM POPC-Vesikel-dispersion.

TD-Konsistenz der Messdaten

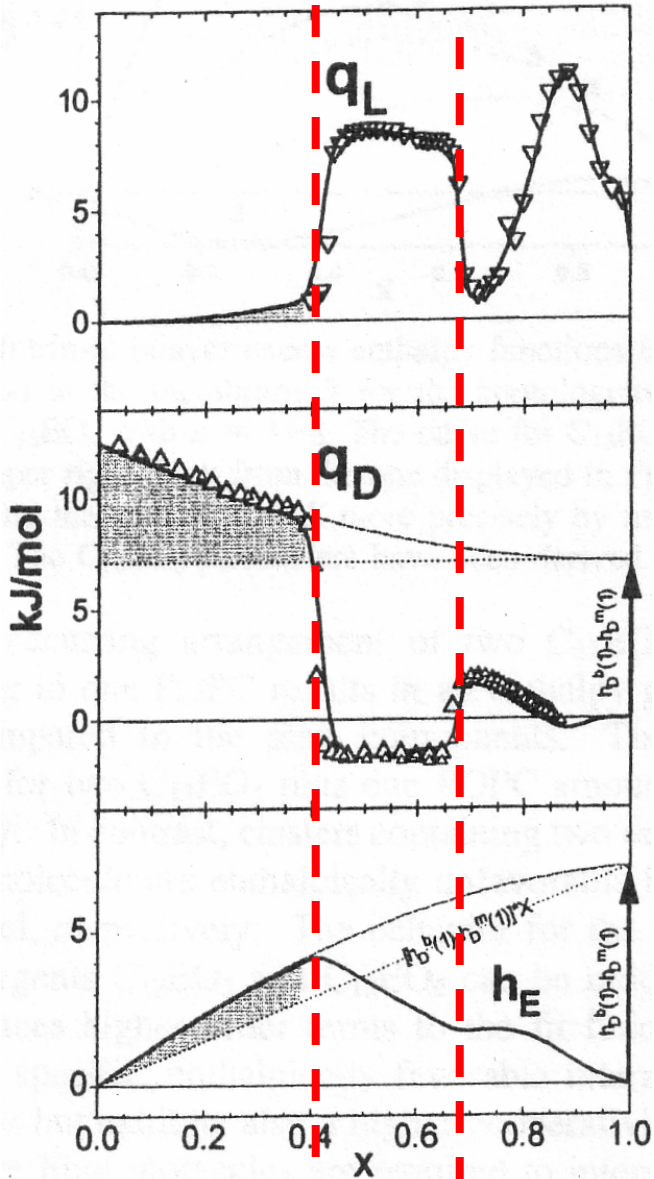
Datenfit mit Ansatz

$$H_E(x) = x(1-x) \cdot [h_0 + h_1x + h_2x^2 + h_3x^3 + \dots]$$

Koeffizienten h_m mit Information über kooperative WW im Mischvesikel

Phasenumwandlung in quasibinären Mischungen

Beispiel: D=C₁₂E₇ (Mizellen)+L=POPC(Vesikel)



Misch-
Vesikel

Zwei-
pha-
sen-
Be-
reich

Misch-
Mizellen

Injektion von POPC-Vesikeln
zu Mischung mit Molenbruch

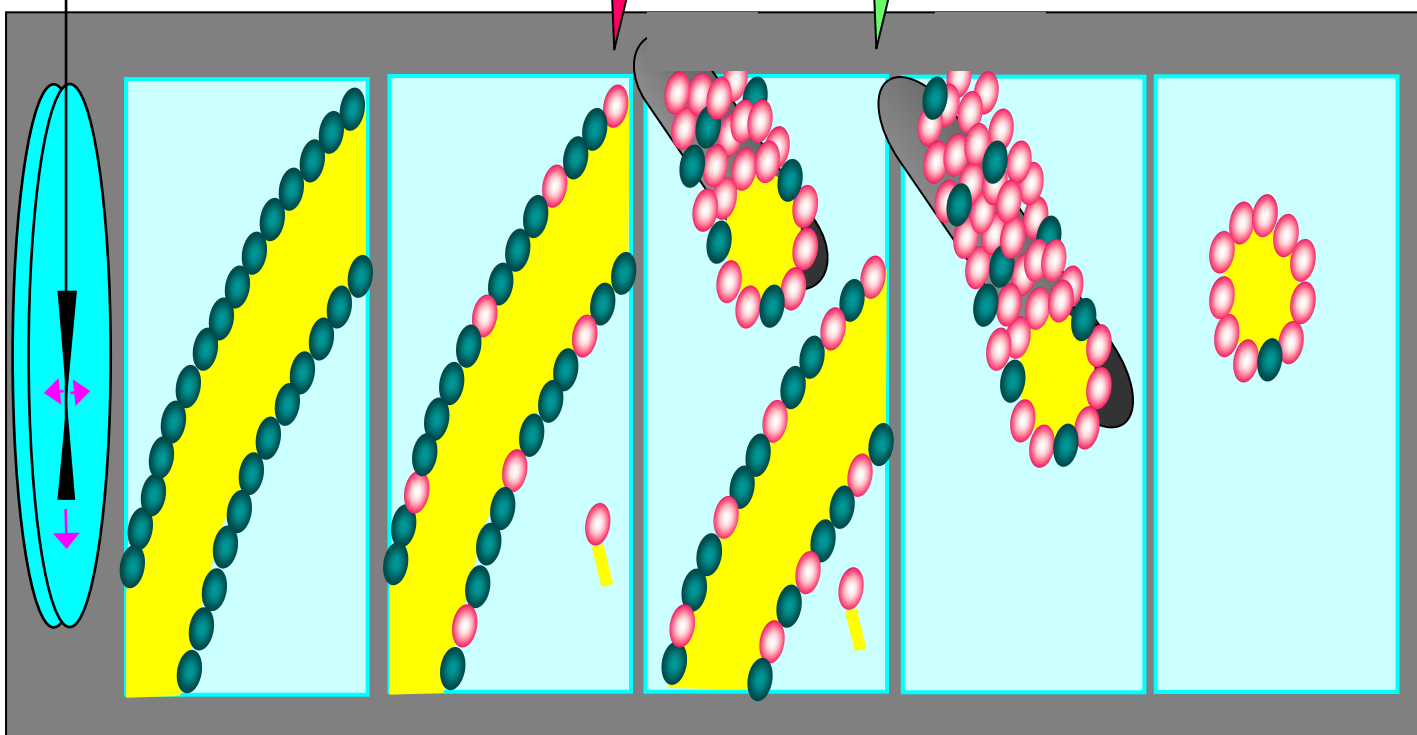
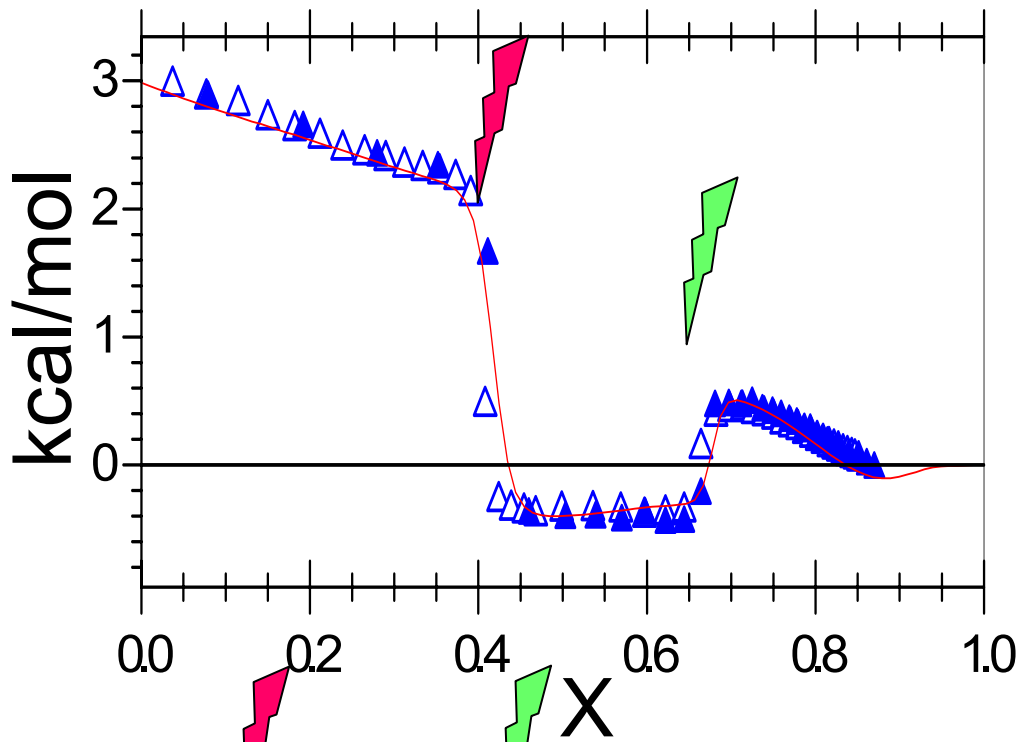
$$x = \frac{N_D}{N_D + N_L}$$

Injektion von C₁₂E₇-Mizellen

TD-konsistente Gesamt-Exzess-
Enthalpie der Mischung kann
zerlegt werden in Exzessenthalpien
der Mischphasen (Mischvesikel,
Mischmizellen)

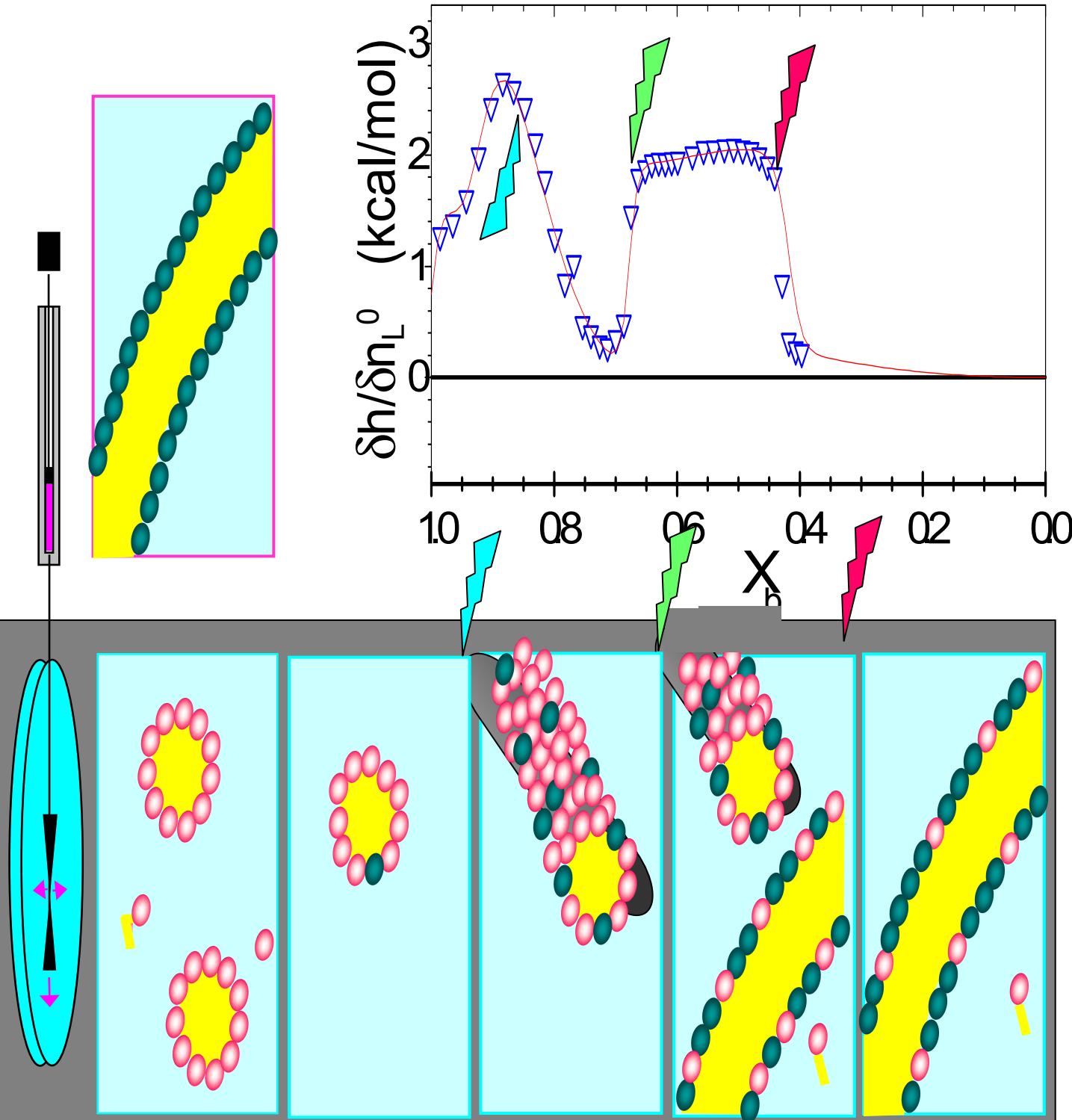
ITC solubilization protocol

Micelles are injected into vesicle suspension. *Heerklotz et al. (1995)*
Chem. Phys. Lett. 235, 517



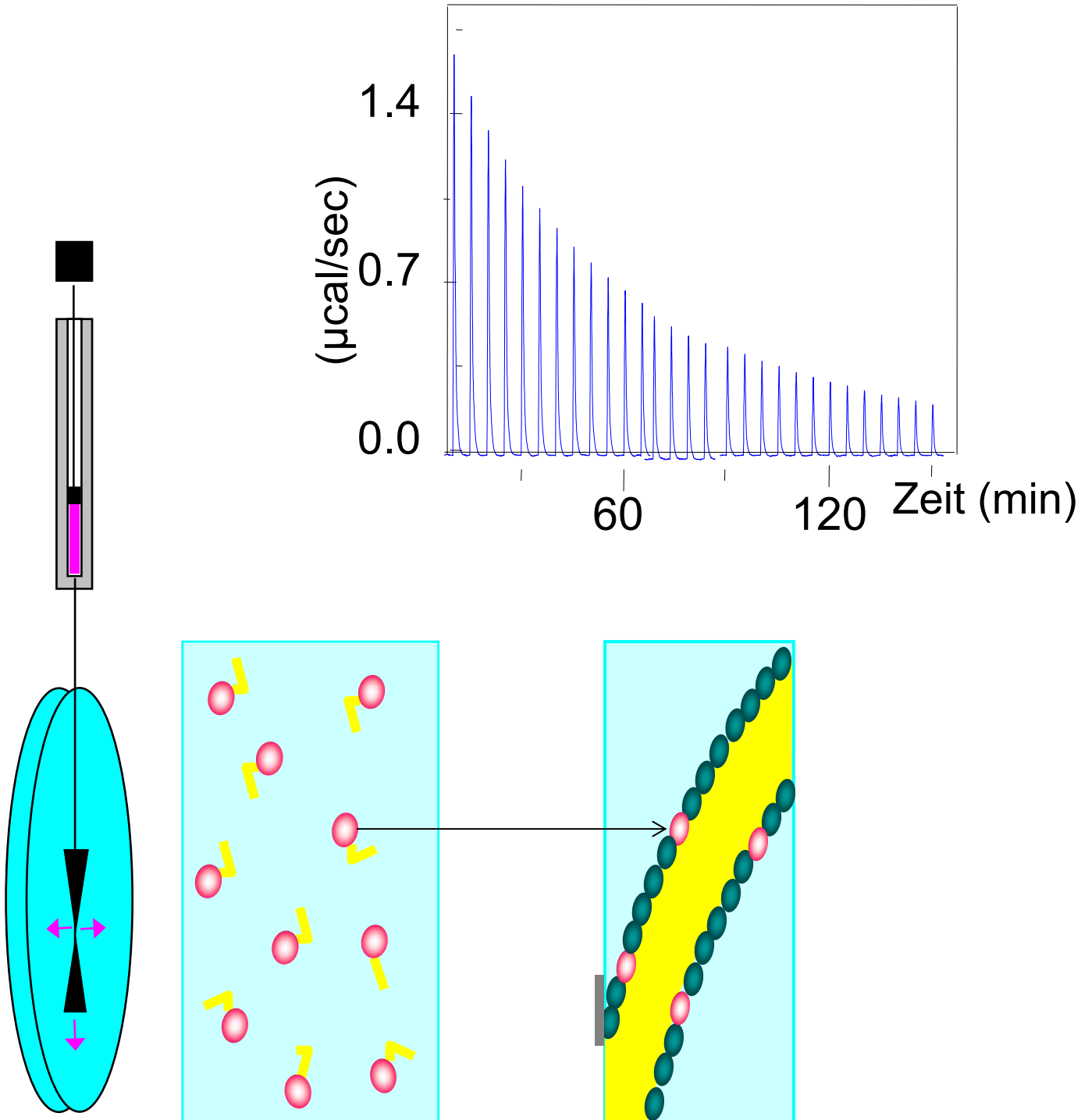
ITC reconstitution protocol

Vesicles are injected into micelles. *Heerklotz et al. (1996) J. Phys. Chem. 100, 6764*

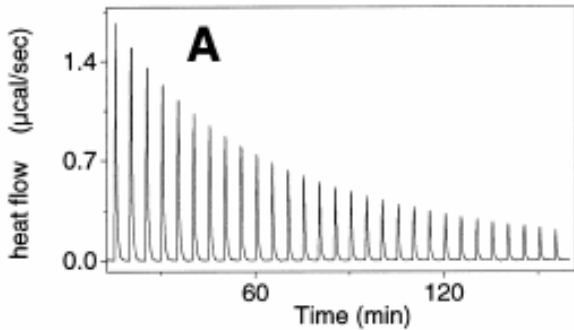


ITC Partitionierungsprotokoll

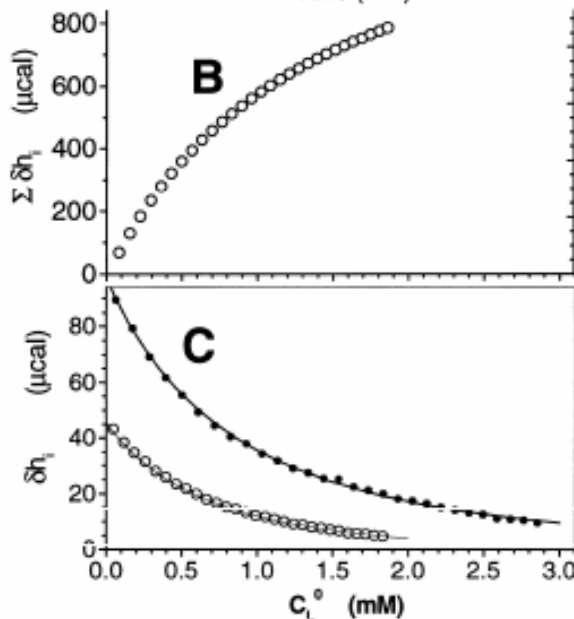
Lipidvesikel werden in eine Ligandenlösung injiziert.
Aus der Lösung nehmen sie solange Liganden auf, bis Gleichgewicht herrscht. Aus ITC-Messungen kann der Verteilungskoeffizient des Liganden bestimmt werden.



Verteilung von $C_{10}E_7$ als Monomer im Puffer und eingebaut in 100 nm-POPC-Vesikel *Heerklotz/Seelig* BBA(2000)



10 mM POPC titriert zu $150 \mu\text{M } C_{10}E_7$, beide im gleichen Puffer



Aufsummierte ITC-Wärmen der ITC-Peaks von A

Berechnete Konzentration des gebundenen $C_{10}E_7$

Fits zweier experimenteller Titrationskurven. Fitresultat: $K=770 \text{ M}^{-1}$

$$\Delta H_D^{w \rightarrow b} = 6,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{CMC}(C_{10}E_7) \approx 850 \mu\text{M}$$

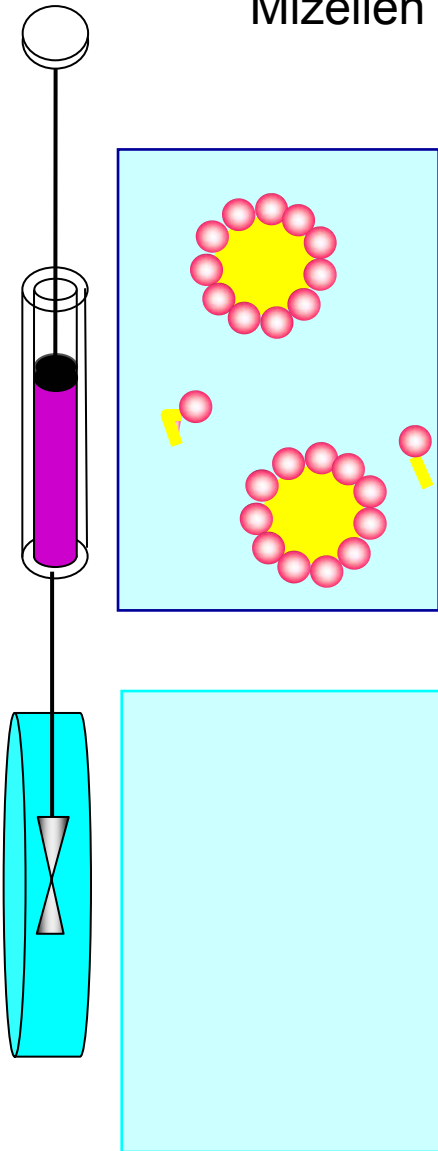
Puffer: 100 mM NaCl, 10 mM Tris, pH = 7,4

$$C_{D0} = C_{D,b} + C_{D,f} \quad K \equiv \frac{C_{D,b}/C_{L0}}{C_{D,f}} \rightarrow C_{D,b} = C_{D0} \frac{KC_{L0}}{1 + KC_{L0}}$$

$$\sum_{k=1}^i \delta h_k = \Delta H_D^{w \rightarrow b} V_{\text{cell}} C_{D0} \frac{KC_{L0}}{1 + KC_{L0}}$$

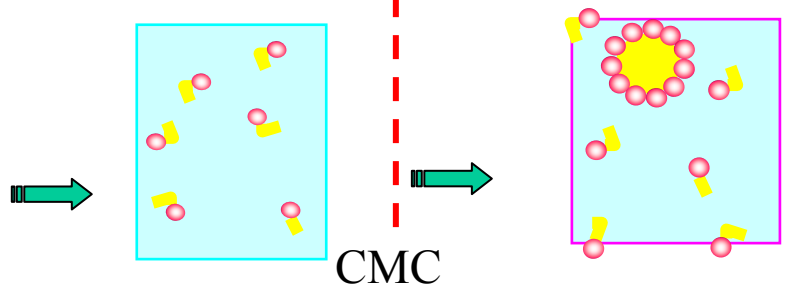
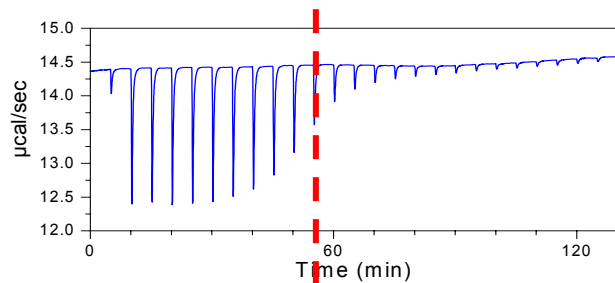
ITC Demizellierungsprotokoll

Mizellen werden in einen Puffer injiziert



→ *Praktikumsversuch*

„Thermodynamik der Mizellbildung“



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = RT \ln X_c$$

$$X_c \approx \frac{\text{CMC}}{55,5 \text{ M}}$$

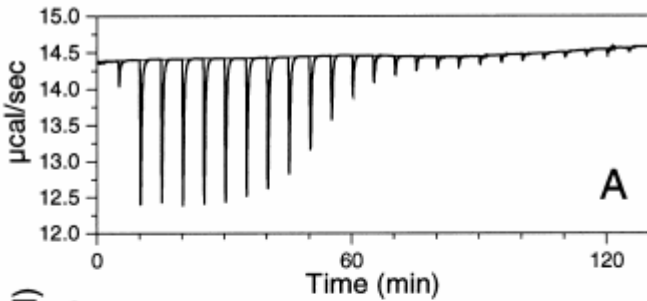
Änderung der molaren freien Enthalpie bei der Selbstaggregation .

Demizellierungsexperiment

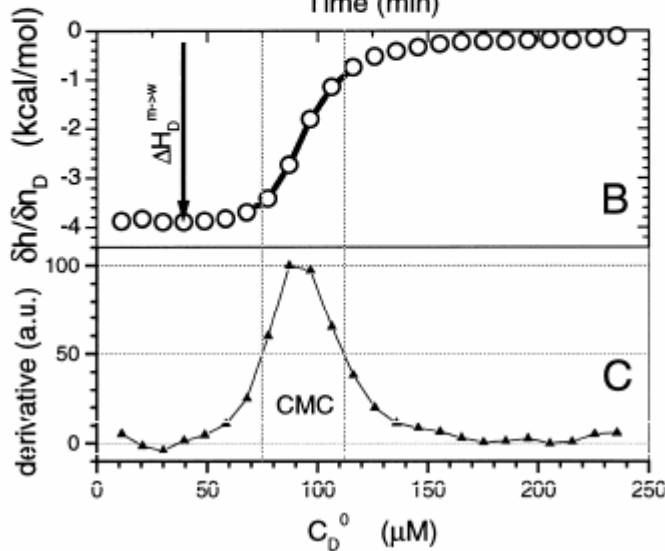
Bestimmung der CMC am Beispiel des Detergenten $C_{12}E_8$

2,5 mM $C_{12}E_8$ -Lösung in Wasser wird in reines Wasser injiziert.

Heerklotz/Seelig BBA (2000)

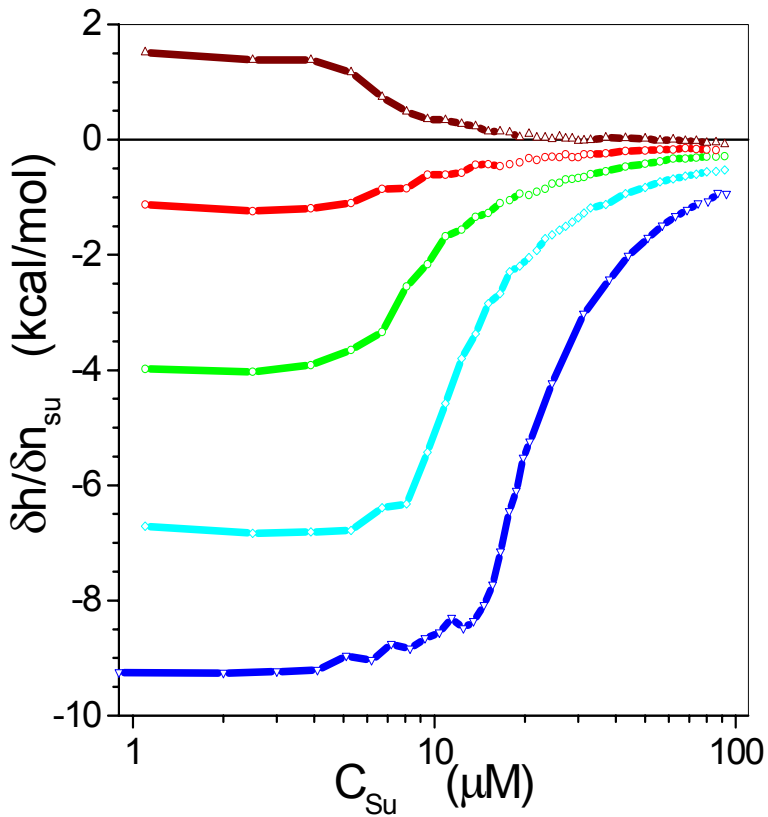


ITC-Signale bei Injektion von $C_{12}E_8$ -Mizellen in Wasser

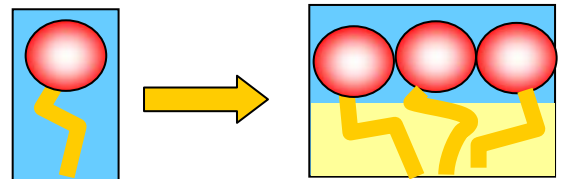
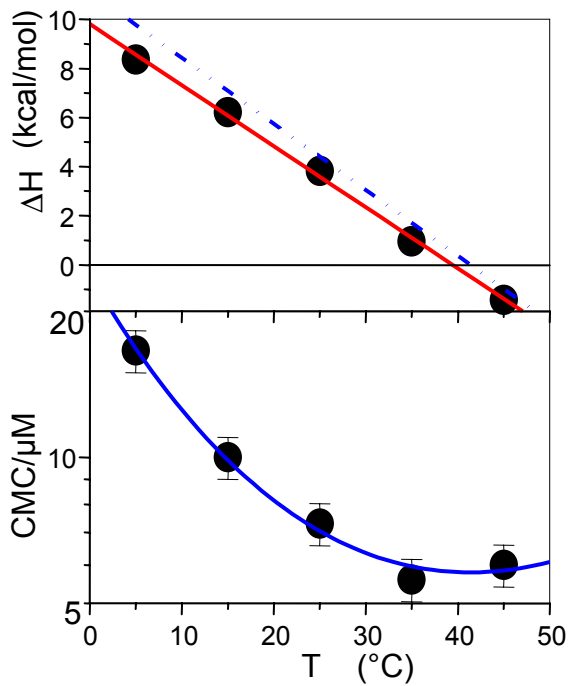


Integrierte ITC-Signale liefern Demizellierungsenthalpie ΔH

Genauere Lokalisierung des CMC-Bereichs: *Hier* $\text{CMC} = 90 \pm 20 \mu\text{M}$



Der Anstieg von ΔH über der Temperatur liefert ΔC_p , die Änderung der molaren Wärmekapazität bei Demizellisierung



Thermodynamik der Selbstaggregation

Gleichheit der chemischen Potentiale der Teilchen in den unterschiedlich großen Aggregaten

$$\mu_1^0 + kT \ln X_1 = \mu_2^0 + \frac{kT}{2} \ln \frac{X_2}{2} = \mu_3^0 + \frac{kT}{3} \ln \frac{X_3}{3} = \dots$$

Annahme einer **idealen Lösung von N-Aggregaten**

X_M ist der Molenbruch der M-Aggregate multipliziert mit M

Annahme, dass **Aggregate der Aggregationszahl $N \gg 1$** dominieren

$$\mu_1^0 + kT \ln X_1 = \mu_N^0 + \frac{kT}{2} \ln \frac{X_N}{2}$$
$$X_N = NX_1^N \exp \left\{ - \left(\frac{\mu_N^0 - \mu_1^0}{kT} \right)^N \right\}$$

Bei der kritischen Mizellkonzentration soll gelten

$$X_c = X_N = X_1 \quad \text{woraus folgt}$$

$$X_c = \left[\frac{\exp \left\{ - \left(\frac{\mu_N^0 - \mu_1^0}{kT} \right)^N \right\}}{N} \right]^{\frac{1}{N-1}} \approx \exp \left[\frac{\mu_N^0 - \mu_1^0}{kT} \right] \quad \text{d. h.}$$

$$RT \ln X_c = N_A (\mu_N^0 - \mu_1^0) \equiv \Delta G^0$$

Thermodynamische Konsistenz der Demizellierungsdaten

Es gilt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + T\Delta S^0 = \Delta G^0 - T \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right)}{\partial T}$$

Wegen

$$\Delta G^0 = RT \ln X_c(T)$$

muss gelten

$$\Delta H^0 = -RT^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right)}{\partial T} = -RT^2 \frac{1}{X_c(T)} \frac{dX_c(T)}{dT} \quad (1)$$

Ist die Änderung der molaren Wärmekapazität

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$

unabhängig von der Temperatur, dann kann Gl. (1) integriert werden zu

$$X_c(T) = X_c(T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\Delta C_p}{R}} \exp \left\{ \frac{\Delta H(T_0) - \Delta C_p T_0}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right\}$$

Die Abhängigkeit der CMC $X_c(T)$ von der Temperatur kann unabhängig von $\Delta H(T)$ gemessen werden.