

Von der Enthalpie zur Gibbs-Helmholtz-Gleichung

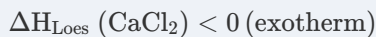


LNCU.de
ID 42416
CC-BY-SA 4.0
Online abrufen

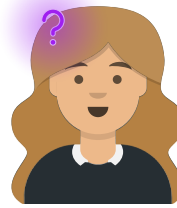
Warum sich bestimmte Salze unter Abkühlung auflösen

Bei der Nutzung von Hotpots oder Kältekissen fällt ein Widerspruch auf: Das Lösen von Calciumchlorid verläuft stark exotherm. Doch auch Kaliumchlorid oder Natriumchlorid lösen sich vollkommen freiwillig (spontan), obwohl der Vorgang endotherm ist und der Umgebung Energie in Form von Wärme entzieht.

- ① Lösen von Calciumchlorid ist exotherm



- ② Lösen von Kaliumchlorid ist endotherm



Wenn Stoffe immer den Zustand niedrigster Energie anstreben, warum löst sich Ammoniumchlorid in Wasser dann überhaupt unter Abkühlung freiwillig auf?

Ich glaube, es muss hierfür eine **zweite Triebkraft** geben!



Aufgaben

- Vollziehen** Sie in **M1** nach, was die **Entropie** ist.
- Berechnen** Sie nach dem Beispiel in **M1** die **molaren Standardlösungsentropien** für das Lösen der Salze aus dem vorherigen **M**aterial

M1 Die Entropie: Ein Maß der Unordnung

Die Enthalpieänderung kann nicht die alleinige Triebkraft für die Spontaneität einer chemischen Reaktion sein. Es existiert eine zweite, fundamentale Zustandsgröße, die den Ablauf von Prozessen steuert: Die **Entropie S**.

Sie ist ein Maß für den statistischen Ordnungszustand eines Systems bzw. für die Verteilung von Energie und Teilchen im Raum (**Maß der Unordnung**). Nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik strebt jedes System immer den Zustand mit der größten Unordnung und Verteilung von Teilchen und Energie im Raum an.

Prozesse laufen in der Natur also dann von selbst ab, wenn sich dadurch die Unordnung im System vergrößert (**Entropiezunahme, $\Delta S > 0$**), weil ein ungeordneter Zustand statistisch viel wahrscheinlicher ist als ein streng geordneter Zustand.

Beim Lösen eines Salzes lässt sich das Entropie-Konzept auf der Teilchenebene nachvollziehen:

Ausgangszustand: Die Ionen befinden sich auf geordneten, fixierten Plätzen innerhalb des Ionengitters. Die Wassermoleküle bewegen sich frei in der flüssigen Phase.

Endzustand: Nach dem Überwinden der Gitterenthalpie und dem Einsetzen der Hydratation verteilen sich die solvatisierten

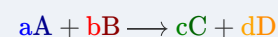
Ebenso wie die Enthalpie ist die **Entropie** eine **Zustandsgröße**. Die Änderung der Entropie im Zuge einer chemischen Reaktion ist also unabhängig vom Reaktionsweg und ausschließlich vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig.

Die **molare Standardlösungsentropie $\Delta_{\text{Loes}} S_m^0$** beschreibt hierbei die Änderung der Entropie, wenn 1 mol einer Substanz unter Standardbedingungen vollständig in einem Lösungsmittel aufgelöst wird.

Berechnung der Standardreaktionsentropie

Die **molare Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_m^0$** (beim Lösen von Salzen würde man eher **molare Standardlösungsentropie $\Delta_{\text{Loes}} S_m^0$** sagen), lässt sich über die **molaren Standardentropien** der beteiligten Komponenten berechnen:

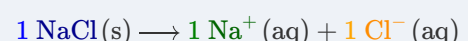
- ③ Für eine allgemeine Reaktion ...



- ④ ... gilt:

$$\Delta_r S^0 = \underbrace{[n_c \cdot S_m^0(\text{C}) + n_d \cdot S_m^0(\text{D})]}_{\text{Produkte}} - \underbrace{[n_a \cdot S_m^0(\text{A}) + n_b \cdot S_m^0(\text{B})]}_{\text{Edukte}}$$

- ⑤ Für das Lösen von Natriumchlorid ...



Ionen statistisch ungeordnet im gesamten zur Verfügung stehenden Raum (Lösungsvolumen).

Durch das Auflösen des Ionengitters nimmt die Anzahl der Bewegungsmöglichkeiten der Teilchen drastisch zu. Das System erfährt also beim Übergang vom Feststoff zur Lösung einen **Entropiegewinn**.

Molare Standardentropien

Stoff / Ion	Zustand	S_m^0 in J/(mol · K)
NaCl (Natriumchlorid)	s (fest)	72,1
KCl (Kaliumchlorid)		82,6
CaCl ₂ (Calciumchlorid)		105
KNO ₃ (Kaliumnitrat)		133
Na ⁺	aq (hydratisiert)	59
K ⁺		102,5
Ca ²⁺		- 53,1
Cl ⁻		56,5
NO ₃ ⁻		146

Tab. 1: Molare Standardentropien diverser Salze und ihrer Ionen.

1

6 ... gilt:

$$\Delta_{\text{Loes}} S^0 = \underbrace{[1 \cdot S_m^0(\text{Na}^+) + 1 \cdot S_m^0(\text{Cl}^-)]}_{\text{Produkte}} - \underbrace{[1 \cdot S_m^0(\text{NaCl})]}_{\text{Edukt}}$$

7 Standardentropien einsetzen:

$$\Delta_{\text{Loes}} S^0 = \underbrace{\left[1 \cdot 59,0 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \cdot 56,5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]}_{\text{Produkte}} - \underbrace{\left[1 \cdot 72,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]}_{\text{Edukt}}$$

8 ergibt:

$$\Delta_{\text{Loes}} S^0 = 43,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Aufgaben

3 **Vollziehen** Sie in **M2** nach, was mit der **freien Reaktionsenthalpie** gemeint ist.

4 **Berechnen** Sie nach dem Beispiel in **M2** die **freien Lösungsenthalpien** für das Lösen der Salze unter Standardbedingungen. Nutzen Sie hierfür ihre Werte aus dem vorherigen **Material** und aus **2**.

M2 Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Ob ein chemischer Prozess – wie das Auflösen eines Salzes im Hotpot oder im Kältekissen – unter gegebenen Bedingungen freiwillig (spontan) abläuft, wird in der Natur von zwei fundamentalen Tendenzen gesteuert:

Das Prinzip des Energieminimums (Enthalpiegetrieben): Das System strebt nach dem Zustand niedrigster Enthalpie. Exotherme Reaktionen ($\Delta H < 0$) sind energetisch begünstigt.

Das Prinzip des Ordnungsminimums (Entropiegetrieben): Das System strebt nach dem Zustand maximaler Unordnung bzw. größter Wahrscheinlichkeit der Teilchen- und Energieverteilung. Reaktionen mit einer Entropiezunahme ($\Delta S > 0$) sind statistisch begünstigt.

Beide Prozesse wirken bei vielen Prozessen in entgegengesetzte Richtungen. Sie müssen miteinander verrechnet werden, um die

Das Spontaneitätskriterium

$\Delta_r G < 0$ (exergonisch): Die Reaktion läuft unter den gegebenen Bedingungen freiwillig / spontan ab (vom Ausgangszustand hin zum Gleichgewichtszustand).

$\Delta_r G > 0$ (endergonisch): Die Reaktion läuft unter den gegebenen Bedingungen nicht freiwillig / spontan ab. Sie benötigt permanent Energiezufuhr von außen.

$\Delta_r G = 0$: Das System befindet sich im chemischen Gleichgewicht.

Anwendung am Beispiel von NaCl

10 Molare Standardlösungsenthalpie von NaCl

energetische Gesamtbilanz eines Systems zu erfassen. Diese mathematische Verknüpfung leisteten die Physiker **Josiah Willard Gibbs** und **Hermann von Helmholtz**.

9 Gibbs-Helmholtz-Gleichung für Prozesse unter Standardbedingungen

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

$\Delta_r G$

Gibbs-Energie oder **freie Reaktionsenthalpie**. Maß für die Spontaneität einer Reaktion.

$\Delta_r H$

Reaktionsenthalpie

T

Temperatur

$\Delta_r S$

Reaktionsentropie

$$\Delta_{\text{Loes}} H_m^0 (\text{NaCl}) = 4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 4000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

11 Molare Standardlösungsentropie von NaCl

$$\Delta_{\text{Loes}} S_m^0 (\text{NaCl}) = 43,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

12 In Gibbs-Helmholtz-Gleichung einsetzen bei Standardtemperatur

$$\Delta_{\text{Loes}} G = 4000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 298 \text{ K} \cdot 43,4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta_{\text{Loes}} G = -8933,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -8,93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



Ergebnis: ΔG ist negativ, d.h. der Auflöseprozess von Natriumchlorid in Wasser läuft freiwillig ab. Der Prozess ist entropiegetrieben.

M3 Vier thermodynamische Fälle

Fall	Enthalpie (ΔH)	Entropie (ΔS)	Term ($-T \cdot \Delta S$)	Freie Enthalpie (ΔG) / Spontaneität	Beispiel
1	< 0 (exotherm)	> 0 (Zunahme)	< 0	Immer < 0 Reaktion läuft bei <i>jeder</i> Temperatur spontan ab.	Detonation von Sprengstoff / Abbau von Biomasse.
2	> 0 (endotherm)	< 0 (Abnahme)	> 0	Immer > 0 Reaktion läuft bei <i>keiner</i> Temperatur freiwillig ab.	Photosynthese (ohne permanente Lichtenergiezufuhr).
3	> 0 (endotherm)	> 0 (Zunahme)	< 0	Temperaturabhängig Spontan nur bei hohen Temperaturen (wenn der Entropieterm die Enthalpie überwiegt).	Lösen von NaCl oder KNO_3 in Wasser.
4	< 0 (exotherm)	< 0 (Abnahme)	> 0	Temperaturabhängig Spontan nur bei tiefen Temperaturen (wenn die Exothermie den Entropieverlust kompensiert).	Gefrieren von Wasser zu Eis / Lösen von CaCl_2

Abb. 1: Vier thermodynamische Fälle. ²

Einzelnachweise

¹ Werte aus einer Tabelle zu chemischen Potenzialen und molaren Entropien, zusammengestellt von Georg Job, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg. Online verfügbar unter <https://www.kpk-akademie.de/download/chempot.pdf>, zuletzt abgerufen am 24.06.2026, 17:08 Uhr

² David Weninger, 2026