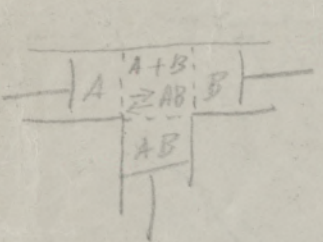


$$A - U = T \frac{dA}{dT} \Big|_{v_1, v_2}$$

$$A' - U' = T \frac{dA'}{dT} \Big|_{p_1, p_2}$$



$$A + B = AB, \quad v_1, v_2, v_{12}$$

$$A = RT \ln \frac{v_1'}{v_1} + RT \ln \frac{v_2'}{v_2} - RT + RT \ln \frac{v_{12}'}{v_{12}}$$

$$A = RT \ln \frac{v_1' v_2'}{v_{12}'} - RT \ln \frac{v_1 v_2}{v_{12}} - RT$$

$$A = RT \ln K - RT$$

$$\frac{dA}{dT} \Big|_{v_1, v_2} = RT \frac{d \ln K}{dT} + R \ln K - R, \quad A - U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} + A$$

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = - \frac{U}{RT^2} = - \frac{Q_v}{RT^2}$$

$$A = RT \ln K_p - RT, \quad A' = -RT \ln K_p, \quad \frac{dA'}{dT} \Big|_{p_1, p_2} = -RT \frac{d \ln K_p}{dT} + R \ln K_p$$

$$A' - U' = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} + A', \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = + \frac{U'}{RT^2}$$

Substitutions  
 Gruppenformeln  
 Reaktionsgruppen, Hand, Glycerin, Affinität

1057 1255 155 257  
 121 221 278 529 618  
 2,644  
 Hand 2444  
 Hand 2444  
 Hand 2444

Medizinische Chemie  
 Katalyse: Substrat-Gruppenreaktion  
 $2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$   
 $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_3 + NO$   
 $2NO + O_2 = 2NO_2$   
 Glycerin, Ammonium, Glycerin  
 Glycerin  
 Glycerin  
 Hand, Glycerin, Affinität



Die Dampfdruckkurven des flüssigen und des festen Zustands

Die Dampfdruckkurve: Die Kurve des Dampfdruckes  $\ln p' = \frac{2Mg}{RT}$

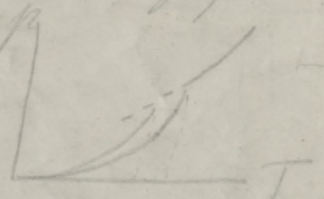
Die Dampfdruckkurve muss nicht abgelesen, das Plaud, Hauptbuch für Bewegung

Die Dampfdruckkurve: Die Kurve des Dampfdruckes  $\ln p' = \frac{2Mg}{RT}$

Die Dampfdruckkurve: Die Kurve des Dampfdruckes  $\ln p' = \frac{2Mg}{RT}$

Die Dampfdruckkurve: Die Kurve des Dampfdruckes  $\ln p' = \frac{2Mg}{RT}$

Die Dampfdruckkurve: Die Kurve des Dampfdruckes  $\ln p' = \frac{2Mg}{RT}$



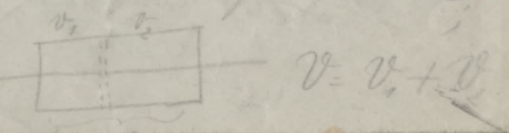
Gäbdruckkurve Autogen

Dalton's Partialdruckgesetz

Unveränderliche Plaud, Palladium, Hauptbuch Löslichkeit

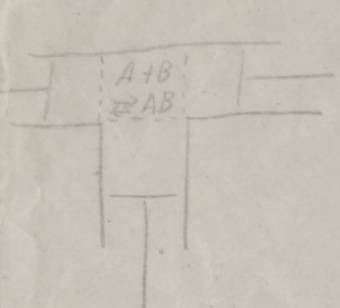
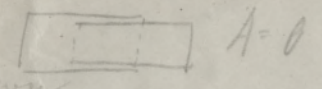
Druck-Partialdruck  $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{p} \ln \frac{p_1}{p_2}$

Druck-Partialdruck  $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{RT}{p} \ln \frac{p_1}{p_2}$



$$A = RT x_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + RT x_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Grossenbuch, Autogen, Gibbs' Paradoxon



$$A = RT + RT \ln \frac{p_A}{p_A'} + RT \ln \frac{p_B}{p_B'} - RT + RT \ln \frac{p_{AB}}{p_{AB}'} = 0$$

$$\frac{p_A p_B}{p_{AB}} = \frac{p_A' p_B'}{p_{AB}'} = K_p = \frac{RT}{V} \frac{C_A C_B}{C_{AB}} = \frac{K_p}{RT} = K_c$$

$$A = RT \ln \frac{1}{p_A} + RT \ln \frac{1}{p_B} - RT + RT \ln \frac{p_{AB}}{p_{AB}'}$$

$$A = RT \ln \frac{p_{AB}}{p_A p_B} - RT = -RT \ln K_p - RT \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2}}{C_1^{n_1} C_2^{n_2}}$$

$$A = RT \ln K_c - RT$$

$$\frac{dA}{dT} = R \ln K_c + RT \frac{d \ln K_c}{dT} - R$$

$$-U = T \frac{dA}{dT}; U = T \frac{dA}{dT} - A$$

$$-U = RT \ln K_c + RT \frac{d \ln K_c}{dT} - RT \ln K_c + RT - RT$$

$$U = Q_p$$

Beispieligkeit d. Molare  
Volumen d. Mischung



Zweiter Hauptsatz

Bevor, die Carnot'sche Maschine, die sich in der Vorrichtung von Wärmeleistung einer Perpetuum Mobile ist.

Es ist unmöglich, eine Maschine zu konstruieren, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umwandelt, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann in der Carnot'schen Maschine, die Wärme aus einem Reservoir bei der Temperatur  $T_1$  entzieht und bei der Temperatur  $T_2$  abgibt, die Arbeit  $A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$  leisten. Die Wärme  $Q_1$  ist abhängig von Volumen  $v_2 - v_1 = 0 = Q_1 + A$ ,  $-A = Q_1$ . Die Wärme  $Q_2$  ist abhängig von Volumen  $v_2 \neq v_1$ . Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

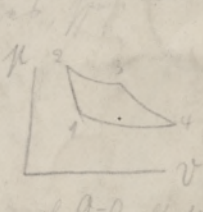
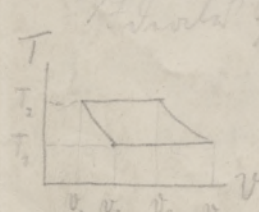
Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Man kann zeigen, dass es unmöglich ist, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Zweiter Hauptsatz  
 Es ist unmöglich, die Wärme aus einem Reservoir zu Arbeit umzuwandeln, ohne dass irgendwelche Wärmeänderungen an dem Reservoir stattfinden.

Alle Systeme sind gleichwertig



$$-A = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} + RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3}$$

$$-A = (T_1 - T_2) \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = -A$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = A$$

$$Q_1 - Q_2 = A$$



Die im ganzen Körper fließende Wärmemenge  $Q_2$  die  
 Abstrahlung  $Q_1$  durchgehende ist.

Große Körper sind also

ähnlich in jeder Hinsicht, die die Wärme abgeben  
 wie  $\rho \cdot \sigma \cdot T^4$ . Die Wärmemenge mit  $-A = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$  die

Wärmeabstrahlung ist  $Q_1$ . Die alle Wärmemenge  $Q_2$  geht  
 $T_1$  und  $T_2$  gehen, die  $Q_1, Q_2$  beliebig. Die  $Q_1$  und  $Q_2$   
 $Q_2$ , dann muss es für alle  $A$  möglich sein, die  
 Größe  $Q_2$  beliebig, mit  $T_1$  beliebig.

Möglichkeit der Wärmemenge  $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_1}{T_2}, \frac{-Q_1}{Q_2} = \frac{T_2}{T_1}$

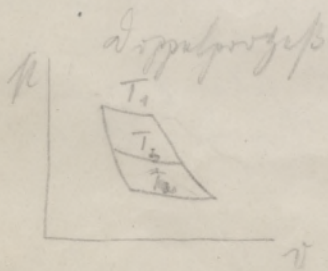
Wärmelast  $T_1, T_2, T_3$  beliebig

Normierung  $T_2 - 273$  oder  $T_{\text{Kelvin}} - T_{\text{Celsius}} = 100$

Körper, die oben in der Luft sind, die Wärme abgeben. Die Wärme  
 einstrahlung, die die Wärmemenge  $Q_1$  abgibt, die  $Q_2$  abgibt  
 zu  $Q_1$  und  $Q_2$  abgibt, die  $Q_1$  abgibt, die  $Q_2$  abgibt.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(D_1, D_2), \frac{Q_2}{Q_1} = f(D_1, D_2), \frac{Q_3}{Q_2} = f(D_2, D_3)$$

$$f(D_2, D_3) = \frac{f(D_1, D_2)}{f(D_1, D_3)} = \frac{f(D_2)}{f(D_3)}$$



Abstrahlung  
 Wärmemenge



9. Wärme

Wärmeübergang

(Druck ist als  $p$  ab)

$$U_D - U_M = \lambda - p(v_D - v_M), \lambda = U_D - U_M + p(v_D - v_M)$$

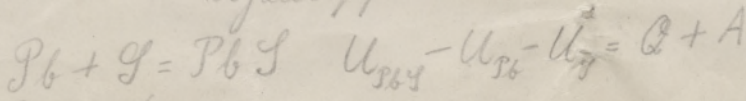
$$\left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_{p=p_0} = \left(\frac{\partial U_D}{\partial T}\right)_{p=p_0} + \left(\frac{d(pv_D)}{dT}\right)_{p=p_0} - \left(\frac{\partial U_M}{\partial T}\right)_{p=p_0} - \left(\frac{d(pv_M)}{dT}\right)_{p=p_0}$$

$$\frac{\partial U_D}{\partial T} = \frac{dU}{dT} = C_v \quad p v_D = RT \quad \frac{\partial U_M}{\partial T} = \frac{dU_M}{dT} = C_M$$

$$\left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_{p=p_0} = C_v + R - C_M = C_p - C_M$$

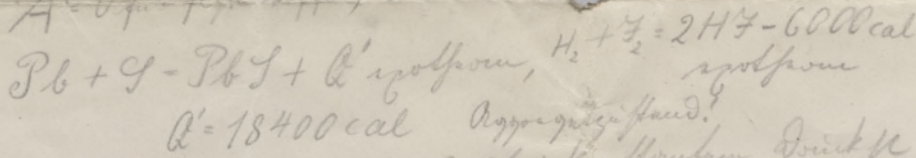
Abbildung des Dampfprozesses

Chemische Reaktionen



Genau genommen

$A = \text{Druck} \cdot \text{Volumen}$ ,  $Q = -Q$  Wärmerückführung

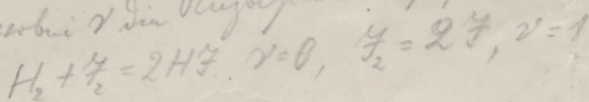


Falls  $Q$  positiv  $A \neq 0$ ,  $U_2 - U_1 = Q + A = Q - p(v_2 - v_1)$   
 falls  $U_2 - U_1 = Q + A = Q - p(v_2 - v_1)$  Druck  $p$  und entsprechendes Volumen

$$Q = (U_2 + p v_2) - (U_1 + p v_1) \text{ d.h. } Q = \Delta(U + p v) \text{ d.h. } Q = U_2 - U_1 + p v_2 - p v_1$$

$U + p v$  Zustandsgleichung,  $U + p v$  Wärmerückführung

Für ideale Gase  $Q = U_2 - U_1 + p v_2 - p v_1 = U_2 - U_1 + R T$ , wobei  $v$  die Beziehung des entsprechenden Mole Gases ist



Grundgesetz d. Thermodynamik 1840, Wärmerückführung  
 neue Reaktion unabhängig vom Wege

Typ. Reaktion  $\frac{dQ}{dT} = \frac{dU_2}{dT} - \frac{dU_1}{dT} = \sum \frac{dU_2}{dT} - \sum \frac{dU_1}{dT}$

$$\frac{dQ'}{dT} = \sum C_p - \sum C_p$$

Halbwegs überprüf. Wärme: Dulong-Kohl, für die Wärme  
 hier  $Q'$



# Physikalische Chemie.

---

## §1. Umfang und Arbeitsgebiet der physikalischen Chemie.

Die physikalische Chemie umfasst die Anwendung physikalischer Methoden auf die für die Chemie wichtige Fragen, den Einfluss physikalischer Zustände (Druck, Temperatur usw.) auf chemische Vorgänge und die Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften der Stoffe, sowie der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die den Ablauf chemischer Vorgänge beherrschen. Daher auch die Bezeichnungen "Allgemeine Chemie" oder "Theoretische Chemie".

## § 2. Einteilung.

Die in der physikalischen Chemie behandelten Stoffsysteme teilen wir folgendermassen ein:

### I. Einstoffsysteme.

#### a) Einphasige Systeme

1. Gase.
2. feste Stoffe
3. Flüssigkeiten.

#### b) Mehrphasige Systeme

1. Gase und feste Stoffe.
2. Gase und Flüssigkeiten
3. feste Stoffe und Flüssigkeiten.

### II. Mehrstoffsysteme.

#### a) Einphasige Systeme.

1. Gasgemische
2. Lösungen

#### b) Mehrphasige Systeme.



## I. Abschnitt, Einstoffsysteme.

### a) Einphasige Systeme.

#### § 3. Der Temperaturbegriff.

Alle Systeme befinden sich unter dem Einfluss von äusseren (physikalischen) Zuständen (Druck, Temperatur, elektrische und magnetische Felder usw.) Von diesen spielen Druck und Temperatur die Hauptrolle, denn ihr Einfluss lässt sich niemals völlig ausschalten, sondern nur variieren. ~~Inbesondere~~ Die Temperatur beeinflusst alle physikalischen und chemischen Vorgänge; sie ist daher ein für die ganze physikalische Chemie fundamentaler Begriff.

#### Definition der Temperatur.

Eine Grösse definieren heisst eine Vorschrift angeben, nach welcher man eine Zahl gewinnt, die als Mass der betreffenden Grösse gelten kann, d.h. die man mit anderen auf entsprechende Weise gewonnenen Zahlen in entsprechenden Zusammenhang bringen kann. Diese Vorschrift ist zunächst willkürlich, doch wird diese Willkür dadurch eingeschränkt, dass die gewonnene Zahl eindeutig bestimmt sein muss und dass die resultierenden Gesetze möglichst einfach sein müssen.

#### Messmethoden für die Temperatur.

Das Volumen jedes Körpers ist von der Temperatur abhängig. Da die Volumenmessung von Flüssigkeiten und Gasen einfach auszuführen ist, eignet sie sich als Temperaturmessmethode. Man hat somit. ~~die~~

#### Flüssigkeitsthermometer.

Das Volumen einer Flüssigkeit wird durch den Stand in einer Kapillare gemessen, als Fixpunkte werden der Schmelzpunkt und der normale Siedepunkt des Wassers benutzt und mit  $0^{\circ}$  bzw.  $100^{\circ}$  bezeichnet. Die Volumenzunahme (Stand in der Kapillare) zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  wird in 100 gleiche Stufen (Centigrade) geteilt.



- 3 -

Hat man zwei mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllte Thermometer, deren Abstand bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  übereinstimmt, so stimmt er in der Regel bei einer dazwischen liegenden Temperatur nicht mehr überein. Jedes Flüssigkeitsthermometer ergibt somit seine eigene Definition der Temperatur und daher kann man die Ausdehnung einer Flüssigkeit nicht als zweckmäßige Temperaturdefinition betrachten.

a. Gase.

1. Ideale Gase.

§ 4. Das Gesetz von Gay-Lussac und die Gasthermometer.

Bei genügend geringen Drucken ("ideale" Gase) zeigen alle Gasthermometer die gleiche Temperatur an, sie ergeben somit eine zweckmäßige Temperaturdefinition. Auf Grund dieser Definition ergibt sich das Gesetz von Gay-Lussac.

$$(1) \text{ ~~XXXXXXXXXXXX~~ } v_t = v_0 (1 + \alpha t)$$

oder: das Volumen eines ("idealen") Gases ändert sich proportional der Temperatur.

$\alpha$  ist der Ausdehnungskoeffizient. Er ist für alle idealen Gase gleich und beträgt  $1/273$  des Volumens bei  $0^{\circ}$ . Man kann das Gay - Lussac'sche Gesetz daher auch schreiben:

$$(2) v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) = \frac{v_0}{273} (273 + t) = \frac{v_0}{273} \cdot T, \quad T = 273 + t$$

Man bezeichnet die Summe  $273 + t = T$  als absolute Temperatur. Wie Gleichung (2) zeigt, würden die Gase bei der Temperatur  $t = -273^{\circ}$  bzw.  $T = 0$  das Volumen 0 haben, wenn unter diesen Umständen das Gasgesetz noch gültig wäre. Man bezeichnet die Temperatur  $t = -273^{\circ}$  daher auch als absoluten Nullpunkt der Temperatur. In Wirklichkeit gilt das Gay-Lussac'sche Gesetz jedoch bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr, ausserdem sind die Gase in der Nähe des abs. Nullpunktes auch schon allkondensiert.



Anmerkung Ein Quecksilberthermometer aus "Normalglas" hat zwischen 0 und 100° eine mit dem Gasthermometer praktisch übereinstimmende Skala.

Anderer Temperaturmessinstrumente sind  
Thermoelement, Widerstandsthermometer, Dampfdruckthermometer,  
Strahlungs-pyrometer.

-----  
§ 5, Das Boyle-Mariottesche Gesetz.  
-----

Experimentell ergibt sich, dass bei konstanter Temperatur, das Volumen eines Gases dem Druck umgekehrt proportional ist, d.h.

$$(3) \quad p \cdot v = \text{konst.} = p_0 \cdot v_0 \text{ bei konstanter Temperatur}$$

Um die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur zu gewinnen, erwärmen wir das Gas zunächst bei konstantem Druck  $p_0$ . Dann dehnt es sich von Volumen  $v$  auf  $v^1$  aus, und es ist

$$v^1 = v_0 (1 + \alpha t)$$

Jetzt komprimieren wir das Gas bei konstanter Temperatur wieder auf das Volumen  $v_0$ , dann ist

$$p_0 \cdot v^1 = p \cdot v_0$$

Durch Einsetzen von  $v^1$  erhält man

$$p_0 \cdot v_0 (1 + \alpha t) = p \cdot v_0 \quad \text{oder}$$

$$(4) \quad p = p_0 \cdot (1 + \alpha t) \quad (\text{bei konstantem Volumen})$$

Ändert man Druck und Temperatur gleichzeitig, so darf man (1), (3) und (4) nicht anwenden, da sie ja nur bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen gelten. Man denkt sich in diesen Falle die Änderungen nacheinander vorgenommen, d.h. erst die Druckänderung bei konstanter Temperatur und dann die Temperaturänderung bei konstantem Druck. Wir gehen aus von Volumen  $v_0$  beim Druck  $p_0$  und erhöhen die Temperatur um  $\delta$  und den Druck auf  $p$ . Erhöhen wir zunächst nur die Temperatur bei konstantem Druck, so gilt (1) und wir erhalten



$$v^t = v_0 (1 + \alpha t) \quad \text{ferner gilt für die Druckänderung}$$

$$p_0 \cdot v_0 = p \cdot v \quad \text{bei konstanter Temperatur, also}$$

$$(5) p \cdot v = p_0 \cdot v_0 (1 + \alpha t) \text{ für gleichzeitige Druck- und}$$

Temperaturänderung. Setzt man  $\alpha = 1/273$  und  $273+t = T$  so erhält man

$$(5a) p \cdot v = \frac{p_0 \cdot v_0}{273} \cdot T$$

Vergleicht man chemisch äquivalente Mengen verschiedener Gase, so zeigt es sich, dass ihre Volumen entweder gleich sind oder im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen. Man definiert nun als 1 Mol eines Gases diejenige Menge, die bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, dasselbe Volumen hat wie 32 gr. Sauerstoff. Daß das Normalvolumen  $v_0$  eines Mols für alle Gase definitionsgemäss 22400 ccm beträgt, nimmt der Faktor  $\frac{p_0 \cdot v_0}{273}$  in Gleichung (5a) für alle Gase den gleichen Wert an. Man bezeichnet ihn als universelle Gaskonstante (R) und schreibt Gleichung (5a) in der Form

$$(5b) p \cdot v = R \cdot T.$$

Der Begriff des Mols ist zunächst unabhängig von jeder Molekulartheorie und lässt sich aus der chemischen Erfahrung (Gesetz der multiplen Proportionen und Gasreaktionsgesetz) ableiten.

§ 6. Dimension und Zahlenwert der Gaskonstante.

Schreiben wir  $R = \frac{p \cdot v}{T}$ , so ergibt sich, da  $p \cdot v = \frac{\text{KRAFT}}{L^2} \cdot L^3 = \text{Kraft} \times L = \text{Energie}$  ist, für R die Dimension

$$R = \frac{\text{Energie}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$$

Der Zahlenwert von R ist vom Massystem abhängig. Benutzen wir das absolute Masssystem, so erhalten wir, da

$$p_0 = 1 \text{ Atm.} = 76 \text{ cm Hg} = 1,033 \text{ Kg/cm}^2 = 1033 \cdot 981 \text{ Dyn/cm}^2$$

$$v_0 = 22400 \text{ cm}$$

$$R = \frac{p_0 \cdot v_0}{273} = \frac{22400 \cdot 1033 \cdot 981}{273} = 8,316 \cdot 10^7 \text{ Erg/ Grad}$$

$$\text{In Literatmosphären: } \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,0821 \frac{\text{Liter} \cdot \text{Atm.}}{\text{Grad.}}$$



Ferner in Calorien ( $10^7$  Erg = 0,239 Cal)

$R = 8,316 \cdot 0,239 = 1,925$  Cal.

§ 7. Kinetische Gastheorie.

Man kann die Gasgesetze auch mit Hilfe der kinetischen Gastheorie herleiten. Nach dieser Theorie nimmt man an, dass ein Gas aus sich frei im Raume bewegender Moleküle besteht, deren Durchmesser verschwindend klein ist im Vergleich zum gegenseitigen Abstand. Um das Boylesche Gesetz zu erhalten, betrachten wir einen Würfel von 1 cm Kantenlänge, in dem <sup>Moleküle</sup> ~~n~~  $n$  ~~Moleküle~~ enthalten seien. Diese Moleküle werden zwar verschiedene Geschwindigkeiten nach allen möglichen Richtungen haben, zur Vereinfachung der Rechnung idealisieren wir <sup>jedoch</sup> in der Weise, dass wir annehmen, dass sich je  $\frac{n}{3}$  Moleküle in den drei Achsenrichtungen des Würfels mit der für alle gleichen Geschwindigkeit  $c$  gradlinig bewegen. Dann ist die Zahl der ~~Stöße~~ <sup>(da auf je 2 cm Wegstrecke ein Stoss kommt)</sup> Stöße jedes Moleküls auf einer ~~Seitenfläche~~ <sup>Seitenfläche</sup> gleich  $\frac{nc}{2}$ . Die Gesamtzahl der Stöße ist, da für jede Richtung  $\frac{n}{3}$  Moleküle in Frage kommen  $\frac{nc}{6}$ . Ist der Zusammenstoss elastisch, so fliegt das Teilchen, das mit der Geschwindigkeit  $c$  auf die Wand auftrifft, mit der Geschwindigkeit  $-c$  wieder zurück und überträgt auf die Wand die Bewegungsgrösse  $2mc$ . Der Druck (auf 1 cm<sup>2</sup> pro <sup>Sekunde</sup> ~~Seite~~ der übertragenen Bewegungsgrösse) beträgt somit

(6)  $p = 2mc \cdot \frac{nc}{6} = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot c^2 = \frac{1}{3} \rho c^2$  ( $\rho$  = Dichte)

und wir erhalten

(7)  $p \cdot v = \frac{1}{3} Nmc^2 = \frac{1}{3} Mc^2$  ( $M$  = Molekulargewicht)

Dasselbe Resultat ergibt die strenge Rechnung unter Berücksichtigung der verschiedenen Geschwindigkeiten und Richtungen, nur dass dann unter  $c^2$  der quadratische Mittelwert  $\overline{c^2}$  der Geschwindigkeiten zu verstehen ist. Ferner gilt

(5b)  $p = v = R.T.$

Aus (7) und (5b) ergibt sich



$$= \frac{1}{3} N m \overline{c^2} \quad \text{oder}$$

$$\frac{2R}{3N} = \frac{1}{3} m \overline{c^2}$$

Wenn also unsere Annahmen eine Deutung der Gasgesetze geben sollen, so müssen wir annehmen, dass  $\overline{c^2}$  vom Volumen unabhängig und nur eine Funktion der Temperatur ist, und zwar so, dass  $N m \overline{c^2}$  bei gleicher Temperatur für alle Gase gleich ist. Nach der Avogadro'schen Hypothese ist  $N$  die Zahl der Moleküle im Mol für alle Gase gleich, es ist also für verschiedene Gase bei gleichen Temperaturen die kinetische Energie der Moleküle

$$\frac{1}{2} m \overline{c^2}$$

dieselbe.

Aus Gleichung (8) kann man die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle berechnen. Sie beträgt

$$(10) \quad \overline{c^2} = \frac{3RT}{M} = \frac{3p}{\rho} \quad \left( p = \frac{RT}{v}, \rho = \frac{M}{v} \right) \text{ oder}$$

$$(10a) \quad c = \frac{158 \cdot T}{M} \text{ m/sec.}$$

Einige Beispiele für  $c$

Bei 0°	O <sub>2</sub>	:	461	m/sec
	N <sub>2</sub>	:	491	"
	H <sub>2</sub>	:	1844	"

In Wirklichkeit ist die Hypothese der für alle Gasmoleküle gleichen Geschwindigkeit nicht ~~entsprechend~~ <sup>zutreffend</sup>. Wie Maxwell gezeigt hat, kommen in einem Gas bei jeder Temperatur alle Geschwindigkeiten vor, gruppieren sich jedoch um eine "Wahrscheinliche  $t c$ ", d.h. am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit, die für jede Temperatur charakteristisch ist. Bezeichnet man mit  $d n$  die Zahl der Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen  $c$  und  $c + d c$ , und mit  $c$  die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, so ist nach Maxwell



$$11) d n = \frac{4}{\pi} \cdot c \frac{e^{-c^2}}{c^3} \cdot d c \text{ (Maxwellsches Verteilungsgesetz)}$$

Graphisch ist diese Funktion in Fig. 1. dargestellt.

### § 8. Einwände gegen die Gastheorie.

Man hat zunächst gegen die Gastheorie eingewandt, dass infolge der hohen Molekulargeschwindigkeit die Diffusion eines Gases ausserordentlich schnell erfolgen müsste, während in Wirklichkeit die Diffusion nur langsam erfolgt. Dieser Widerspruch erklärt sich daraus, dass infolge der grossen Zahl der Moleküle ein einzelnes Molekül nur eine sehr kurze Strecke geradlinig zurücklegen kann. Dann wird es mit einem anderen zusammenstossen, seine Richtung ändern und nun auf Zickzackbahnen sehr langsam vorwärts kommen. (Das gleiche gilt für die innere Reibung und die Wärmeleitung). Die mittlere Wegstrecke, die ein Gasmolekül ohne Zusammenstösse zurücklegen kann, bezeichnet man als "mittlere freie Weglänge", sie ist abhängig von der Konzentration des Moleküls (Druck) und von ihrem Durchmesser. Bei einem Druck von 1/10mm ist die freie Weglänge einige Zehntel Millimeter, bei 1/100 mm einige Millimeter u.s.w.. Bei hohem Vakuum wird die freie Weglänge sehr gross, dann fliegen die Moleküle grössere Strecken geradlinig und man hat die sogenannten Molekularstrahlen. Mit Hilfe solcher Molekularstrahlen ist es gelungen, die thermische Molekulargeschwindigkeit direkt zu messen, wobei die aus der Gastheorie folgenden Werte erhalten wurden.



<sup>11</sup>  
§ 9. Spezifische Wärme einatomiger Gase.

---

Die spezifische Wärme eines Gases ist diejenige Wärmemenge, die notwendig ist, um die Temperatur eines Gases um 1° zu erhöhen. Wärmemengen werden im Kalorimeter gemessen, als Einheit benutzt man die Kalorie, d. i. diejenige Wärmemenge, die erforderlich ist um 1 gr. Wasser um 1° (von 14° auf 15° C) zu erwärmen. Nach der kinetischen Gastheorie ist die Wärme identisch mit der kinetischen Energie der Moleküle, die spezifische Wärme somit der Zuwachs der kinetischen Energie der Moleküle bei einer Temperaturerhöhung von T auf T + 1. Es ist nach Gleichung (8)

$$\frac{1}{2} m c^2 = \frac{3}{2} R T \text{ also}$$

$$\frac{1}{2} m c_1^2 = \frac{3}{2} R (T + 1) \quad \text{und der Zuwachs}$$

---

$$\frac{1}{2} m c_1^2 - \frac{1}{2} m c^2 = \frac{3}{2} R.$$

$\frac{3}{2}$  ist also die spezifische Wärme eines einatomigen idealen Gases.

<sup>9</sup>  
§ 10. Der Energiesatz (1. Hauptsatz der Thermodynamik)

---

Dieser Satz sagt folgendes aus: Bringt man ein System aus einen Zustand 1 in einen anderen Zustand 2, so ist die Summe der zugeführten Wärme (Q) und der geleisteten Arbeit (A) unabhängig vom Weg und nur von Anfangs- und Endzustand abhängig. Oder

$$(11) \quad A + Q = N_2 - N_1$$

Diese Aussage gewinnt jedoch erst dann einen physikalischen Sinn, wenn man Arbeiten und Wärmemengen miteinander vergleichen d. h. ein mechanisches Wärmeäquivalent bestimmen kann. Erst die Tatsache dass das mechanische Wärmeäquivalent sich eindeutig und für alle Umwandlungen von Wärme in Arbeit und umgekehrt bestimmen lässt, macht den Energiesatz von einer bloßen



definition zum Naturgesetz.

Wie Gleichung (11) zeigt treten in der Thermodynamik nur Energiedifferenzen auf. Von Energie schlechthin kann man nur dann reden, wenn man einen bestimmten Energiezustand willkürlich als Nullzustand festsetzt und alle anderen Energiezustände auf diesen Nullzustand bezieht.

<sup>10</sup>  
§ II. Spezifische Wärme bei konstantem Druck.  
-----

Erwärmt man ein Gas bei konstantem Druck, so dehnt es sich aus. Dabei leistet es Arbeit gegen den äusseren Druck. Zur Bestimmung dieser Arbeit denken wir uns das Gas in einem Kolben vom Querschnitt  $q$  eingeschlossen, der durch einen Stempel, auf dem der Druck  $p$  lastet, verschlossen ist. Durch die Ausdehnung wird der Stempel um die Höhe  $h$  gehoben.

Dann ist die geleistete Arbeit  
Kraft  $\cdot$  Weg.

$$(12) A = p \cdot q \cdot h = p (v_2 - v_1)$$

wenn  $v_2 - v_1$  die Volumenzunahme des Gases bei Erwärmung um  $1^\circ C$  ist.

Die spezifische Wärme  $c_p$  bei konstantem Druck ist also um den Betrag

$p (v_2 - v_1)$  grösser als die bei konstantem Volumen  $c_v$ .

Zur Berechnung von  $p(v_2 - v_1)$  bilden wir

$$\text{für } T = T \quad p \cdot v_1 = R T$$

$$\text{für } T = T + 1 \quad \underline{p \cdot v_2 = R (T+1)}$$

$$(13) p \cdot (v_2 - v_1) = R = c_p - c_v$$

Da  $p \cdot (v_2 - v_1)$  bzw.  $R$  in mechanischen Mass, die Molarwärmen im Wärmemass gemessen werden, so gestattet Gleichung (13) die Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents. Diese Berechnung wurde zuerst von Robert Mayer 1842 durchgeführt. Es ergibt sich



$$C_p - C_v = 1.985 \text{ Cal} \quad (\text{direkt gemessen})$$

$$\underline{R = 8.316 \cdot 10^7 \text{ Erg}} \quad (\text{aus der Zustandsgleichung})$$

$$\underline{1 \text{ Erg} = 0,239 \cdot 10^{-7} \text{ Cal}}$$

Vorausgesetzt bei dieser Ableitung ist, dass die innere Energie eines idealen Gases vom Volumen unabhängig ist. Dies wird bewiesen durch den Ueberströmungsversuch von Gay-Lussac.

Lässt man ein Gas aus dem Kolben I durch Öffnen des Hahns in den evakuierten Kolben II überströmen, so ändert sich sein Volumen. Befinden sich beide Kolben in einem Kalorimeter, so kann man nachweisen, dass die Ueberströmung ohne Wärmetönung vor sich geht. Beim Einströmen in II wird ebenso viel Wärme frei, wie beim Ausströmen aus I verbraucht wird. Da das Gas ins Vakuum strömt, leistet es auch keine Arbeit. Die Energie eines Gases ist somit von einem Volumen unabhängig.

### § 12. Spezifische Wärme mehratomiger Gase.

Nach der kinetischen Gastheorie beträgt die spezifische Wärme einatomiger Gase  $C_v = \frac{3}{2}R$ . Da  $C_p - C_v = R$  ist, so ist für einatomige Gase

$$C_p = \frac{5}{2}R \text{ und } \frac{C_p}{C_v} = \kappa = \frac{5}{2} = 1,66$$

Diese Verhältnis ist auch experimentell festgestellt worden. Nach der Ga theorie ist der Wärme-Energie-Inhalt gegeben durch die kinetische (trasnlatorische) Energie der Moleküle. Da die translatorische Energie 3 Freiheitsgrade hat, (Zahl der Freiheitsgrade ist die Zahl der Angaben, die erforderlich ist, um die Lage eines/Bildes vollständig zu beschreiben) so kommt auf jeden Freiheitsgrad eines Moleküls die Energie

$$(14) \quad n = \frac{1}{2} \frac{N}{R} T = \frac{1}{2} kT \quad (N \text{ Zahl der Molek. in Mol})$$



Die Grösse  $K = \frac{R}{N}$  bezeichnet man als Boltzmann'sche Konstante. Es lässt sich zeigen, dass die kinetische Energie auch in jedem anderen Freiheitsgrade (Schwingung oder Rotation) gleich  $\frac{1}{2}kT$  ist. Stellt man sich ein zweiatomiges Molekül als "Hantelmodell" (eiatomiges Gebilde) vor, so hat es ausser den 3 Freiheitsgraden der Translation noch 2 Freiheitsgrade der Rotation. Es ist somit

$$C_v = \frac{5}{2} R, \quad C_p = \frac{7}{2} R$$

$$\frac{C_p}{C_v} = 1.40$$

Ein drei oder mehratomiges Gebilde hat 3 Rotations-, mithin 6 Freiheitsgrade und daher die spezifischen Wärmen

$$C_p = \frac{6}{2} R, \quad C_v = \frac{8}{2} R, \quad \frac{C_p}{C_v} = \gamma = 1.33$$

Bei sehr tiefen Temperaturen nimmt die spezifische Wärme der mehratomigen Gase ab. Das ist eine Folge der Quantentheorie nach welcher die Rotationsenergie bei hohen Umlaufzahlen  $v$  und kleinen  $T$  (genauer: grossen Werten von  $\frac{D}{T}$ ) verschwindet. Wasserstoff hat bei  $0^\circ$  nur noch die spezifische Wärme eines eiatomigen Gases.

Bei mehratomigen Molekülen und hohen Temperaturen treten ausser den Freiheitsgraden der Translation und Rotation noch solche der Schwingung der Atome im Molekül auf, wodurch die spezifischen Wärmen grösser werden als  $3R$  und  $\frac{C_p}{C_v}$  sich dem Wert 1 nähert.

### § 13. Die adiabatische Zustandsgleichung.

---

Haben wir ein Gas in einem Kolben mit einer wärmedurchlässigen Hülle und komprimieren es, (adiabatische Kompr.), so bewirkt die der bei der Kompression geleisteten Arbeit äquivalente Wärme eine Temperaturerhöhung des Gases.



Für eine Verkleinerung des Volumens um den gleichen Betrag  $\delta$  können wir  $p$  als konstant ansehen. Es ist also die aufgewendete Arbeit  $= dA = -p \cdot dV$ , und die gewonnene

$$\text{Wärme} = dQ = c_v \cdot dT$$

(Minuszeichen, weil Wärme und Arbeit in umgekehrten Sinne wirken). Also

$$p \cdot dV = -c_v dT, \quad p = \frac{RT}{V}$$

$$RT \frac{dV}{V} = -c_v dT \quad R = c_p - c_v$$

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} \cdot \frac{dV}{V} = -c_v \frac{dT}{T} \quad \frac{c_p}{c_v} = K$$

$$(K - 1) \cdot \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}; \quad \text{durch Integration von } V_1 \text{ bei } T_1 \text{ und } V_2 \text{ bei } T_2$$

$$(K - 1) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} = -\frac{dT}{T}$$

$$(K-1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder}$$

$$(15) \quad \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{K-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

Durch Einsetzen von  $V = \frac{RT}{p}$  in (15) erhält man:

$$\left(\frac{RT_2 \cdot p_1}{p_2 \cdot RT_1}\right)^{K-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder}$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{K-1} = \frac{T_1^K}{T_2^K} \quad \text{oder}$$

$$(16) \quad \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{K-1}{K}} = \frac{T_1}{T_2}$$

Ferner aus (16) und (15)

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{K-1} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{K-1}{K}} \quad \text{oder}$$

$$(17) \quad \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^K = \frac{p_1}{p_2}; \quad pV = \text{konst.}$$



## II. Reale Gase.

---

### § 14. Die Zustandsgleichung von van der Waals.

---

Bei höheren Drucken gehorchen die Gase dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz nicht mehr. Bei der (kinetischen) Ableitung dieser Gesetze ist ja auch vorausgesetzt worden, dass zwischen den Molekülen des Gases keine Kräfte wirken. Kommen aber die Moleküle genügend nahe aneinander, so treten solche Kräfte auf, und zwar abstossende und anziehende Kräfte. Die anziehenden Molekularkräfte sind elektrischer Natur, sie rühren daher, dass die Moleküle entweder ein natürliches elektrisches (Dipol-Quadrupol)-Moment besitzen oder bei der gegenseitigen Näherung der Moleküle ein solches Moment induziert wird. Die induzierten Momente sind von der Temperatur unabhängig und ergeben stets eine Anziehung. Bei den natürlichen Momenten tritt dagegen je nach der gegenseitigen Lage eine Anziehung oder Abstossung auf. Bei hohen Temperaturen sind alle Lagen gleich wahrscheinlich, infolgedessen ist der Gesamteffekt verschwindend.; bei tiefen Temperaturen überwiegt dagegen die Anziehung. Ueber den Ursprung der abstossenden Kräfte ist nichts genaues bekannt, als praktisch brauchbare Analogie kann man die Kräfte, die beim Zusammenstoss von elastischen Kugeln auftreten, heranziehen. Die abstoessenden Kräfte wirken somit wie eine Verkleinerung des den Gasmolekülen zur Verfügung stehenden Volumens.

Die anziehenden Kräfte rufen eine Druckverminderung hervor, d.h. sie lassen den gemessenen Druck kleiner erscheinen als den Druck, der im idealen Gaszustand vorhanden wäre. Diese Druckverminderung ist umgekehrt proportional  $v^2$ , weil einerseits die Zahl der Stösse, andererseits die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit und damit ihr mittlerer gegenseitiger Abstand umgekehrt proportional  $v$  sind. Nach van der Waals ist die Gasgleichung somit von der Form



$$(18) \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = R T$$

Bei tiefen Temperaturen ist jedoch auch nach obigen Überlegungen das  $a$  noch temperaturabhängig (Zustandsgleichung von D. Berthelot.)

Die van der Waals'sche Gleichung erklärt das Verhalten der Gase bei hohen Drücken befriedigend. Für grosse  $v$  geht sie in die gewöhnliche Gasgleichung

$$p \cdot v = R t$$

über, denn für grosse  $v$  kann  $v - b = v$  und  $\frac{a}{v^2} = 0$  gesetzt werden.

#### § 15.- Der Joule-Thomson-Effekt.

---

Lässt man ein ideales Gas ohne Ueberwindung eines äusseren Gegendruckes sich vom Druck  $p_2$  ausdehnen, so wird dabei  $p_1 v_1 = p_2 \cdot v_2$  sein, und keine äussere Arbeit geleistet werden. Der Gay-Lussac'sche Ueberströmungsversuch § 11 zeigt ferner, dass sich auch die innere Energie nicht ändert. Auch aus der kinetischen Gasteorie, sowie mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik lässt sich herleiten, dass die Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängt. Bei einem nicht idealen Gase jedoch ist einerseits  $p_1 v_1 + p_2 v_2$  und andererseits müssen die Moleküle bei der Volumenvergrösserung Arbeit gegen die anziehende Kraft  $\frac{a}{v^2}$  leisten. Ferner wird sich im allgemeinen die innere Energie (Temperatur) des Gases ändern.

Der entsprechende Versuch wurde von Joule und Thomson in der Weise ausgeführt, dass ein Gas durch ein Rohr gepresst wurde, indess in dem sich ein Wattenpfropf befand, dann tritt an der Stelle des Wattenpfropfs eine Druckänderung von  $p_1$  auf  $p_2$  ein: Ferner wurden die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gemessen.







Ob der Joule-Thomson-Effekt bei der Ausdehnung zu einer Abkühlung oder Erwärmung führt, hängt von den Vorzeichen der rechten Seite ab. Da bei der Ausdehnung  $p_1 > p_2$ , so wird das Vorzeichen bestimmt durch den Ausdruck

$$\frac{2a}{RT} - b$$

Ist dieser Ausdruck gleich 0, also  $T = \frac{2a}{Rb}$ , so ist keine Temperaturänderung zu beobachten, ist  $T < \frac{2a}{Rb}$ , so tritt bei der Expansion eine Erwärmung ab. Die Temperatur  $T_0 = \frac{2a}{Rb}$  bezeichnet man als Inversionstemperatur, weil bei dieser der Effekt sein Vorzeichen umkehrt.

Technische Anwendung. Luftverflüssigung nach Linde.

Wasserstoff muss vorgekühlt werden, da seine Inversionstemperatur bei  $- 80^\circ$  liegt und daher der Joule-Thomson-Effekt bei Zimmertemperatur eine Erwärmung hervorruft.

### § 16. Die kritischen Erscheinungen.

---

Löst man die v.d. Waals'sche Gleichung nach  $v$  auf, so erhält man den Ausdruck

$$v^3 - v^2 \left( b + \frac{RT}{p} \right) + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

Da diese Gleichung für  $v$  vom 3. Grade ist, so hat sie entweder eine oder drei reelle Wurzeln. Zeichnet man die Isothermen, so bekommt man 2 Sorten, bei höheren solchen, die zu jedem  $p$  einen Wert von  $v$  liefern und bei tieferen solchen, die in einem gewissen Druckbereich drei Werte von  $v$  zu einem gewissen  $p$  Wert ergeben. Beide Scharen werden getrennt durch eine "kritische" Isotherme  $J_k$ , bei der die drei KV Werte in einem Punkt zusammenrücken.



Komprimiert man ein Gas bei der Temperatur  $T = T_K$ , so ändert sich das Volumen längs der Isotherme  $JT$  zunächst bei zwei Punkten  $e$ . Dann tritt Kondensation ein und bei weiterer Volumenverminderung bleibt der Druck konstant bis zum Punkt  $d$ . In diesem Gebiet besteht das System aus 2 Phasen (flüssige und Gasphase) und auf solche Systeme lässt sich die v.d. Waals'sche Gleichung nicht anwenden. Bei  $a$  ist das gesamte Gas kondensiert, jetzt ist nur noch eine (flüssige) Phase vorhanden und bei weiterer Kompression folgt das Volumen wieder der Isotherme. Die Kurvenstücke  $ed$  und  $ab$  sind unter Umständen ebenfalls realisierbar (übersättigter Dampf, ~~überhitzte Flüssigkeit~~ überhitzte Flüssigkeit); nicht aber das Stück  $deb$ . Denn auf diesem Stück ruft eine Druckabnahme eine Volumenabnahme hervor und der Zustand ist somit instabil.

Bei höheren Temperaturen als  $T_K$  zeigen die Isothermen keine derartigen merkwürdigen Stellen, infolgedessen lässt sich dann ein Gas beliebig hoch komprimieren, ohne dass eine Trennung in 2 Phasen (Luftverflüssigung) auftritt. Diese Tatsache ist schon früher beobachtet worden. Die höhere Temperatur, bei der eine Verflüssigung durch Druck noch gerade möglich ist, bezeichnet man als kritische Temperatur, die zugehörigen Druck und Volumina als kritischer Druck und kritisches Volumen. Der "kritische Punkt" liegt auf der Isotherme  $T_K$ , er ist ein Wendepunkt mit zur  $v$ -Achse paralleler Tangent

§ 17. Berechnung der kritischen Daten.

---

Da im kritischen Punkt die drei reellen Wurzeln der kritischen v.d. Waals'schen Gleichung zusammenfallen, so gilt

$$(v - v_K)^3 = v^3 - v^2 \left( b + R \cdot \frac{T_K}{p_K} \right) + v \frac{a}{p_K} - \frac{ab}{p_K} = 0; \text{ oder}$$

$$v^3 - 3v_K v^2 + 3v_K^2 v - v_K^3 = v^3 - v^2 \left( b + R \frac{T_K}{p_K} \right) + v \frac{a}{p_K} - \frac{ab}{p_K}; \text{ also}$$



$$3v_K = b + R \frac{T_K}{p_K}$$

$$3v_K^2 = \frac{a}{p_K}$$

$$v_K^3 = \frac{ab}{p_K}$$

$$(20a) \quad v_K = 3b$$

$$(20b) \quad p_K = \frac{a}{27b^2}$$

$$(20c) \quad T_K = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}$$

Umgekehrt lassen sich auch  $a$ ,  $b$ , und  $R$  aus  $v_K$ ,  $p_K$  und  $T_K$  berechnen.

$$(21a) \quad a = 3v_K^2 p_K$$

$$(21b) \quad b = \frac{v_K}{3}$$

$$(21c) \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_K \cdot v_K}{T_K}$$

Die v.d.Waals'sche Theorie hat noch die besondere Eigenschaft, dass sie die Gase und die Flüssigkeiten erfasst und von dem einen Zustand in den anderen kontinuierlich hinüberführt (Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands"). Man kann also auch z.B. von einem Gas, das man über die kritische Temperatur erhitzt, dann sehr stark komprimiert und dann wieder abkühlt, zu einer Flüssigkeit gelangen, ohne dass eine Phasengrenzfläche auftritt. Man muss dazu nun das in der Figur 6 schraffierte Gebiet vermeiden, in welchem 2 Phasen möglich sind.

#### § 18. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände.

---

Ersetzt man in der v.d.Waals'schen Gleichung  $a$ ,  $b$ , und  $R$  durch die entsprechenden Ausdrücke aus  $v_K$ ,  $p_K$  und  $T_K$ , so erhält man :



$$\left(p + \frac{3v_K^2 p_K}{v^2}\right) \left(v - \frac{v_K}{3}\right) = \frac{8}{3} p_K v_K \cdot \frac{T}{T_K}$$

Durch Division mit  $\frac{p_K v_K}{3}$  wird daraus

$$\left(\frac{v}{p_K} + 3 \frac{(v_K)^2}{v}\right) \left(3 \frac{v}{v_K} - 1\right) = 8 \cdot \frac{T}{T_K}$$

Setzt man nun  $\frac{v}{p_K} = \frac{v}{v_K}$  und  $\frac{T}{T_K} =$  so erhält man:

$$(22) \quad \left(\frac{v}{v_K} + 3\right) \left(3 - 1\right) = 8$$

d.h. misst man Volumen Druck und Temperatur nicht in Litern, Atmosphären und Grad C; sondern als Vielfache der entsprechenden kritischen Grössen, so verliert die v.d. Waals'sche ihre individuellen Konstanten und gilt für alle flüssigen und gasförmigen Stoffe. Allerdings bekommt dabei jeder Stoff ein individuelles Messsystem.

Hat man also die Zustandsgleichung für einen Stoff ausgerechnet und etwa graphisch dargestellt, so gilt die erhaltene Kurvenschar für alle Stoffe, wenn nur alle Masseinheiten im Massstab der kritischen Daten umgerechnet werden.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände, gilt wie die ganze v.d. Waals'sche Theorie, nur annähernd am besten für chemisch ähnliche Stoffe.

## II. Feste Stoffe

### § 19. Molekular Struktur.

Aus kristallographischen Gründen hat man sich die Kristalle als Raumbitter von Atomen oder Ionen gedacht. Durch die Laue'sche Entdeckung, dass Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Kristalle spektral zerlegt werden und Interferenzfiguren geben, ist diese Ansicht über den Aufbau der festen Körper auch experimentell bewiesen. Nach den Untersuchungen über



die Röntgenstrahlinterferenzen ~~von Laue~~ nach der Methode von Laue und den Methoden von Bragg und Debye kann man die Raumgitter der Struktur genau erforschen. Die Gitterpunkte sind von Atomen und Ionen besetzt, die um diese Gitterpunkte als Gleichgewichtslagen Schwingungen ausführen können.

Durch die Röntgenstrahl-Interferenzen ist es auch möglich, den Abstand zweier Gitterpunkte d. i. der Abstand zweier Atome (die Gitterkonstante d genau zu bestimmen. Die Reflexion von Röntgenstrahlen an einem Raumgitter erfolgt für jede Wellenlänge nur unter einem bestimmten "Glanzwinkel"  $\theta$ , für den die Theorie folgende Gleichung liefert:

$$(23) \quad n \lambda = 2 d \cos \theta$$

Aus Glanzwinkel und Wellenlänge der benutzten Strahlung kann somit die Gitterkonstante berechnet werden.

#### § 20. Energie und spezifische Wärme fester Körper;

##### Gesetz von Dulong und Petit.

Die Atome bzw. Ionen können um ihre Gleichgewichtslage Schwingungen in 3 Richtungen ausführen, sie haben also 3 Freiheitsgrade kinetischer Energie und demgemäß eine Energieinhalt von  $\frac{3}{2} RT$  pro Mol an kinetischer Energie. Nun ist bei harmonisch schwingenden Körpern die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie (z.B. Pendel) es kommt somit noch ein Betrag  $\frac{3}{2} RT$  für die potentielle Energie hinzu. Der Gesamtenergie-Inhalt ist somit

$$(24) \quad N = 3 R T \text{ pro Mol}$$

und die spezifische Wärme

$$(25) \quad C_v = \frac{dN}{dT} = 3 r = 5,96 \text{ cal/Mol}$$

$C_p$  ist bei festen Stoffen nur wenig grösser; es folgt also aus (25):  $C_p = 6$  bis  $6,4$  Gesetz von Dulong - Petit. Für Verbindungen gilt das Gesetz von Joule-Kopp und Neuman, nach welchem die



spezifische Wärme pro Atom  $3 R = 6 \text{ bet ragt.}$

Viele Stoffe zeigen jedoch Abweichungen. Es sind dies besonders die leichten und harten Stoffe, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Substanz	Atom-Wärme.
Beryllium	3,7
Bor	2,8
Diamant(C)	1,7
Silicium	4,5

Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Abweichung vom Dulong-Petit'schen Gesetz allgemein, die spezifischen Wärmen sind dann stets kleiner als  $3 R$  und konvergiert gegen  $0$  für  $T = 0$ . Diese Abweichungen hat Einstein mit Hilfe der Planck'schen Quantentheorie erklärt. Nach dieser kann ein schwingender Oszillator die Energie nur in ganzzahligen Vielfachen des Betrages  $h \nu$ , wo  $\nu$  die Schwingungs-Frequenz ist, aufnehmen. Ist die verfügbare Wärme-Energie kleiner als ein Vielfaches dieses Betrages pro Atom, so werden nur die ganzen Quanten aufgenommen und der Rest kann nicht absorbiert werden. Daher ist der Wärmehalt bei tiefen Temperaturen (kleine zur Verfügung stehende Gesamtenergie) und bei hohen ~~=====~~ Frequenzen der Atome (grosse Quanten) kleiner als nach der "klassischen" Theorie. Dann ist auch die spezifische Wärme kleiner als im "klassischen" Fall.

Die Energie eines harmonischen Oszillators beträgt nach Planck und Einstein

$$(26) \quad N = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{1KT} - 1} \quad \text{pro Freiheitsgrad}$$

Für hohe Temperaturen ist  $\frac{h\nu}{KT} \ll 1$  man kann also entwickeln

$$\frac{h\nu}{KT} = 1 + \frac{h\nu}{KT} \quad \text{dann ergibt sich}$$

e



$$(27) \quad N = 1 + \frac{h\nu}{KT} - 1 = \quad K T$$

wie es die klassische Theorie verlangt.

Für tiefe Temperaturen, genauer grosse Werte von  $\frac{h\nu}{KT}$  kann man 1 gegen  $e^{-\frac{h\nu}{KT}}$  vernachlässigen und erhält

$$(28) \quad n = \frac{h\nu}{e^{-\frac{h\nu}{KT}}} = h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{KT}}$$

Durch Differentiation von  $n$  nach  $T$  findet man die spezifische Wärme.

Bei sehr tiefen Temperaturen stimmt die Einstein'sche Formel nicht mehr gut mit der Erfahrung überein. Das liegt daran, dass diese Theorie mit nur einer für alle Moleküle gleichen Frequenz  $\nu$  rechnet, während tatsächlich die Eigenfrequenz für jeden Freiheitsgrad und jedes Molekül verschieden sein kann. Aus diesem Fall haben Debye einerseits und Born und v. Karman andererseits eine Formel abgeleitet, nach der die Energie bei sehr tiefen Temperaturen proportional  $T^3$  ist. Entsprechend wird dann die spezifische Wärme

$$(29) \quad C_v \propto T^3$$

Die Schwingungszahl  $\nu$  hängt mit den elastischen Konstanten einerseits und mit dem Schmelzpunkt andererseits zusammen. Man kann sie näherungsweise berechnen aus der Kompressibilität nach

$$(30 a) \quad \nu = \frac{5 \cdot 10^{-7}}{1/3 \cdot K \frac{1}{d}}$$

wobei  $K$  die Kompressibilität und  $d$  die Dichte bedeuten; und andererseits aus dem Schmelzpunkt nach

$$(30 b) \quad \nu = 2.8 \cdot 10^{12} \frac{T_5}{M \nu_m^{2/3}}$$

( $T_5$  = Schmelztemperatur,  $\nu$  = Molekularvolumen,  $M$  = Molekulargewicht)



III. Flüssigkeiten.

---

§ 21.

Eine spezielle Molekulartheorie der Flüssigkeiten, wie die der Gase und festen Körper existiert bisher noch nicht, so dass man die Eigenschaften der Flüssigkeiten nur ganz allgemein theoretisch behandeln kann. Die Flüssigkeiten verhalten sich einerseits wie stark komprimierte Gase (vgl. die v. d. Waals'sche Theorie der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes) und andererseits den festen Körpern analog, z.B. bei der spezifischen Wärme, der Dichte und anderen. Eigenschaft. Man muss aus diesen Gründen annehmen, dass auch im flüssigen Zustand die Atome um Gleichgewichtslagen schwingen, nur sind diese Gleichgewichtslagen nicht fest sondern verschiebbar.

Das charakteristische Merkmal des flüssigen Zustandes ist die Ausbildung einer Oberfläche. Jede Flüssigkeit hat das Bestreben, ihre Oberfläche möglichst klein zu machen. Dies Bestreben äussert sich als Oberflächenspannung (Kraft pro Längeneinheit) und wirkt an der Begrenzung der Oberfläche. Man muss Arbeit gegen die Oberflächenspannung leisten, wenn man eine Oberfläche erzeugt und zwar beträgt diese Arbeit

$$(31) A = \sigma \cdot O \quad (\sigma = \text{Oberfl.Sp.}, O = \text{Oberfl.})$$

Molekulartheoretisch kann man die Oberflächenspannung in folgender Weise deuten. Betrachten wir ein Molekül in dünner Flüssigkeit  $a$ , so würden auf es die Kräfte aller es umgebenden Moleküle gleichmässig nach allen Seiten, die resultierende Kraft ist somit 0. Betrachten wir dagegen ein Molekül in der Oberfläche  $b$ , so wirkt nun die Anziehung der unteren Halbkugel und es bleibt eine Kraftkomponente nach unten übrig, die das Teilchen ins Innere der Flüssigkeit zu ziehen sucht.



Messung der Oberflächen-Spannung. 1) Steighöhennmethode.

Benetzende Flüssigkeiten steigen in den Kapillaren hoch, bis die Oberflächenspannung dem hydrostatischen Zug der Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht hält. Es ist also

$$\begin{aligned} 2 \cdot \sigma &= \rho \cdot s \cdot h \\ &= \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot s \cdot r \cdot h \end{aligned}$$

Nichtbenetzende Flüssigkeiten, (wie Hg an Glas) stehen in den Kapillaren tiefer (Kapillardepression)

Andere Messmethoden: Tropfengrösse, schwingende Strahlen, Kapillar-Wellen.

Wenn  $V$  das Mol-Volumen angibt, so ist  $V^{2/3}$  der "molekularen Oberfläche" (bei gleicher Form der Flüssigkeit) proportional. Das Produkt  $\sigma \cdot V^{2/3}$  bezeichnet man als die molekulare Oberflächenenergie. Für ihre Temperaturabhängigkeit gilt das Gesetz von Eötvös

$$(32) \quad \frac{d}{dT} \left( \sigma \cdot V^{2/3} \right) = - 2.12$$

Bei assoziierten Stoffen ist die Konstante kleiner, man kann daher mit Hilfe des Eötvös'schen Gesetz Aussagen über den Molekularzustand flüssiger Stoffe.

Der Temperatur-Koeffizient der Oberflächenspannung muss negativ sein, da beim kritischen Punkt  $\sigma = 0$  werden muss.

Dies gibt die Möglichkeit, die Gleichung (32) zu integrieren: Es ist:

$$\sigma \cdot V^{2/3} = - 2.12 \cdot T + \text{konst}$$

Für  $T = T_K$  ist  $\sigma = 0$ , also

$$0 = - 2.12 \cdot T_K + \text{konst}, \quad \text{konst} = 2.12 \cdot T_K, \text{ als}$$

$$\sigma \cdot V^{2/3} = 2.12 (T_K - T)$$

Um ein Molekül aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu befördern, muss man es aus der halben Anziehungsphäre der anderen Moleküle entfernen. Um es ganz aus de



aus der Flüssigkeit zu entfernen (also zu verdampfen) muss man etwa doppelt soviel Arbeit aufwenden. Daher ist die molekulare Oberflächenenergie ungefähr gleich der halben Verdampfungswärme.

Eine bessere Uebereinstimmung mit der Erfahrung erhält man jedoch, wenn man statt der wahren kritischen Temperatur die um etwa 6° erniedrigte einsetzt.

I. 2. Mehrphasige Systeme.

§ 22. Anwendung des ersten Hauptsatzes auf den Schmelz- und Verdampfungsvorgang.

Nach dem ersten Hauptsatz ist der Energieaufwand, den man leisten muss, um ein System aus dem Zustand I in einen Zustand II zu bringen, unabhängig vom Weg. Wenn wir einen festen Stoff (beim Schmelzpunkt) direkt verdampfen, so müssen wir demnach die gleiche Energie aufwenden, wie wenn wir ihn erst schmelzen und dann verdampfen lassen. Es ist daher

$$(33) \quad \sigma = \sigma_{\text{Schmelzwärme}} + \sigma_{\text{Verdampfungs-wärme}}$$

da man die Arbeiten bei diesen Vorgängen vernachlässigen kann.

2) Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme.

Wir verwandeln eine Flüssigkeit von der Schmelztemperatur  $T$  in "Eis" von der Temperatur  $T - dT$  auf zwei Wegen:

a) Gefrieren wir bei der Temperatur  $T$ , dann Abkühlen des Eises auf  $T - dT$

b) Unterkühlen der Flüssigkeit auf  $T - dT$ , dann Gefrieren.

In beiden Fällen muss die aufgewandte Energie gleich sein, also

$$(34) \quad - C_{\text{fest}} \cdot dT = - C_{\text{fest}} dT - ( - d )$$

die geleistete Arbeit ist wegen der geringen Ausdehnung beim Schmelzen zu vernachlässigen.



Hierbei ist der Schmelzpunkt durch Unterkühlung der Flüssigkeit geändert worden. Wird der Schmelzpunkt durch Druck verschoben, so ist die Ableitung nur mit Hilfe des 2. Hauptsatzes möglich.

3) Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme.

Wir führen den gleichen Prozess wie beim Schmelzen aus und zwar führen wir 1 Mol Flüssigkeit von der Temperatur  $T$  in Dampf beim gesättigten Druck  $p$  von  $T + dT$  über, und berechnen die aufgewendete Wärme minus der geleisteten Arbeit.

I. Weg: 1) Erwärmung der Flüssigkeit auf  $T + dT$ , (aufgewendete Wärme  $C_{fe} \cdot dT$ , gewonnene Arbeit 0,) 2) Verdampfen bei  $T + dT$  (Aufgewendete Wärme:  $+ d$ , gewonnene Arbeit  $R (T + dT)$ )

II. Weg: 1) Verdampfen bei  $T$  (Aufgew. Energie, gewonnene Arbeit:  $R T$ ) 2) Erwärmen des Dampfes bei konstantem Volumen auf  $T + dT$ : Aufgew. Energie  $C_v \cdot dT$ , gewon- Arbeit = 0) . 3) Isotherme Kompression des Dampfes vom Druck  $p'$  auf den Sättigungsdruck  $p$ . Aufgewendete Wärme  $-RT \cdot \ln \frac{p'}{p}$ , gewonnene Arbeit =  $RT \ln \frac{p'}{p}$ .

Es ist somit:

$$C_{fe} \cdot dT + + d - R(T+dT) = - R T + C_v dT + 0$$

oder

$$(35) \quad \frac{d}{dT} = R + C_v - C_{fe} = C_p = C_{fe}$$

Dasselbe gilt für die Sublimation.

§ 23. Die maximale Arbeit

Wenn man z.B. bei der Ausdehnung eines Gases die maximale Arbeit gewinnen will, so muss man den äusseren Druck um eine beliebig kleine Grösse kleiner halten als den Druck des Gases. Man gewinnt dazu bei der Ausdehnung die Arbeit  $(p - ) \cdot dv$ . Umgekehrt muss man bei der Kompression den







§ 25. 1. Beispiele: Änderung des Dampfdruckes durch äusseren Druck.

Wir betrachten ein Rohr, das mit Flüssigkeit gefüllt und bei a durch eine semipermeable Membran verschlossen ist. Darin steht die Flüssigkeit a unter dem Druck  $P = s_K \cdot h$ . Damit der Dampf bei a und b im Gleichgewicht ist, muss der Dampfdruck der Flüssigkeit a ( $p'$ ) um den Druck einer Dampfsäule von der Höhe h grösser sein als bei b ( $p$ ). Es ist also

$$p' - p = h \cdot s_{\text{DAMPF}} \quad s_D = \frac{M p}{RT}$$

$$h = \frac{P}{s_{fl.}}; \quad s_{fl} = \frac{M}{v_{fl}}; \quad h = \frac{P v_{fl}}{M}; \quad \text{also}$$

$$(36) \quad \frac{p' - p}{p} = \frac{P \cdot v_{fl}}{RT}$$

Wir denken uns die Flüssigkeitsoberfläche durch einen semipermeablen Stempel abgeschlossen, der nur Dampf aber keine Flüssigkeit durchlässt. Die Flüssigkeit sei inkompressibel. Wir belasten jetzt den Stempel mit dem Druck P; verdampfen ein Mol unter dem Druck  $p'$  und bringen dann den Dampf auf Gleichgewichtsdruck p. Als zweiten Weg wählend wir folgenden: Wir verdampfen die Flüssigkeit direkt unter dem Gleichgewichtsdruck p. Der Ausgangspunkt ist in beiden Fällen: 1 Mol Flüssigkeit unter dem Druck p, der Endpunkt 1 Mol Dampf vom Druck p. Nach dem II. Hauptsatz müssen in beiden Fällen die maximalen Arbeiten gleich sein, also

$$R T - P v_{fl} + R T \ln \frac{p'}{p} = R T - p \cdot v_{fl}$$

Arbeit beim Verdampfen un- ter P	Arbeit bei der Druck- änderung des Dampfes
--	---



oder (36) 
$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{(P-p') v_{f1}}{R T} = \frac{p' - p}{p}$$

Dieses Ergebnis kann man auch auf folgendem thermodynamischen Weg erhalten

§ 26. 2. Beispiel. Zusammensetzung zwischen Dampfdruck und

Oberflächenspannung.

In einer Kapillaren steigt eine benetzende Flüssigkeit in die Höhe. Damit sich der Dampf bei a und b im Gleichgewicht befindet, muss der Dampfdruck bei a ( $p$ ) um den Druck der Dampfzule von der Höhe  $h$  ( $p'$ ) grösser sein (vgl. vorige Ueberlegung). Da die Oberfläche bei b eine nach innen gekrümmte Kugelfläche ist, so folgt, dass der Dampfdruck eines kleinen Bläschens kleiner ist als der einer ebenen Oberfläche. Quantitativ ergibt sich:

$$p - p' = s_D \cdot h, \quad s_D = \frac{M_D}{RT} \quad \text{ferner ist}$$

$$= \frac{1}{2} s_{f1} \cdot r \cdot h \quad \text{oder} \quad h = \frac{2}{r \cdot s_{f1}} \quad \text{also}$$

$$(37) \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{2 M}{RT s_{f1}} \cdot \frac{1}{r}$$

Ebenso ist der Dampfdruck einer konvexen Oberfläche um diesen Betrag grösser (Ableitung bei Kapillardepression). Diese Beziehung kann man auch analog wie beim vorigen Beispiel durch eine thermodynamische Betrachtung erhalten. Wir fügen ein kleines Tröpfchen vom Radius  $r$  zu einer grossen Flüssigkeitsmenge auf zwei reversiblen Wegen und setzen die maximalen Arbeiten gleich



1. Weg: Wir betrachten ein Rohr, an dem ein grosser und ein kleiner Tropfen sitzt. Dann wird der kleine Tropfen in den grossen hineingesogen (durch die Oberflächenspannung) und kann Arbeit gegen den Stempel  $a$  leisten. Wenn eine Oberfläche von der Grösse  $dO$  verschwindet, so ist die dabei gewonnene maximale Arbeit  $dO$ .

2. Weg: Wir verdampfen von dem Tröpfchen  $dx$  Mol unter seinem Dampfdruck  $p$ , wobei die Oberfläche um  $dO$  abnimmt, dehnen den Dampf auf den Gleichgewichtsdruck  $p'$  aus und kondensieren zur grossen Fl-Menge. Die maximale Arbeit ist dabei:

$$dx R T + d x R T \ln \frac{p'}{p} - R x R T$$

Nach dem II. Hauptsatz ist also

$$d O = d x \cdot R T \ln \frac{p'}{p}$$

Nun ist  $dO = \sigma$  ; ferner  $dx = d V \cdot \frac{\rho_{fl}}{M} = d \cdot \frac{\rho_{fl}}{M}$

$$(37) \ln \frac{p'}{p} = \frac{\sigma}{R T \rho_{fl}} \cdot \frac{1}{d}$$

### § 27. 3. Beispiel. Van der Waals'sche Theorie.

---

Die v.d. Waals'sche Gleichung sagt nichts über die Lage des Punktes  $a$  aus, bei dem die Verflüssigung einsetzt. Man erhält seine Lage jedoch mit Hilfe des II. Hauptsatzes. Nach diesem Satz ist die maximale Arbeit, die man erhält, wenn man die Flüssigkeit längs der Geraden  $a e c$  oder längs der Kurve  $a b c d e$  verdampft, dieselbe, also die Flächenstücke  $I = II$ , da die maximale Arbeit  $\int p d v$  durch das Flächenstück zwischen der  $p v$  Kurve, der  $v$ -Abszisse und den Ordinaten  $v_1$  und  $v_2$  gegeben ist. Man kann also aus der v.d. Waals'schen



Gleichung eine Dampfdruckformel ableiten.

§ 28. Anwendung des II. Hauptsatzes auf Nicht-Isotherme

Prozesse.

Bei konstanter Temperatur kann ein Kreisprozess keine Arbeit leisten, es ist also  $A = 0$ . Haben wir dagegen zwei Wärmereservoirs von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , so ist es möglich, Wärme in Arbeit zu verwandeln, wobei allerdings eine Wärmemenge  $Q_1$  dem Reservoir 1 entnommen und eine Wärmemenge  $Q_2$  an das Reservoir 2 bei der Temperatur  $T_2$  wieder abgegeben wird. Als Beispiel wollen wir einen solchen zuerst von Carnot ausgeführten Kreisprozess betrachten.

Der Carnot'sche Kreisprozess : Wir betrachten zwei Wärmereservoirs von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  und führen unseren Kreisprozess mit einem ~~KXXX~~ in einem Kolben mit Stempel befindlichen idealen Gas aus. Das Gas können wir in Wärmeaustausch mit den beiden Reservoirs bringen oder auch durch wärmeundurchlässige Hüllen abschliessen (adiabatischen Behandlung)

Das Gas habe zu erst die Temperatur  $T_2$  und das Volumen  $v_1$ . Wir komprimieren das Gas adiabatisch auf das Volumen  $v_2$  wobei die Temperatur auf  $T_1$  steigt. (Die dabei aufgewendete Arbeit  $A_1$  dient zur Erwärmung des Gases). Dann bringen wir den Kolben in Wärmekontakt mit dem Reservoir  $T_1$  und dehnen es jetzt isotherm auf das Volumen  $v_3$ . Hierbei wird die Arbeit  $A_2$  gewonnen



und die ihr äquivalente Wärmemenge  $Q_p$  dem Reservoir  $T_1$  entzogen. Jetzt entfernen wir das Gas aus dem Reservoir  $T_1$ , schließen es adiabatisch ab und entspannen es adiabatisch, bis es die Temperatur  $T_2$  wieder erreicht hat. Hierbei dehnt es sich auf das Volumen  $v_4$  aus und leistet die Arbeit  $A_3$ , deren Energieäquivalent durch Abkühlung aus dem Wärmehalt des Gases entnommen wird. Jetzt bringen wir das Gas in Berührung mit dem Reservoir  $T_2$  und komprimieren es auf das Volumen  $v_1$ , wobei wir die Arbeit  $A_4$  aufwenden müssen und eine entsprechende Wärmemenge  $Q_2$  an das Reservoir  $T_2$  abgegeben wird. Jetzt haben wir den Ausgangszustand  $(v_1, T_2)$  wieder erreicht; eine Arbeit  $-A_1 + A_2 + A_3 - A_4$  gewonnen; dem Reservoir  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  entzogen und die Wärmemenge  $Q_2$  an das Reservoir  $T_2$  abgegeben.

Wir berechnen jetzt die Arbeits- und Wärmemengen, wobei wir die gewonnenen positiv berechnen.

$$v_1 \text{ -- } v_2 : - A_1 = - \int_{v_1}^{v_2} p \, d v = - C v (T_1 - T_2) = - A_3$$

$$v_2 \text{ -- } v_3 : A_2 = \int_{v_2}^{v_3} p \, d v = R T_1 \ln \frac{v_3}{v_2}; \quad + Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_3}{v_2}$$

$$v_3 \text{ -- } v_4 : A_3 = + \int_{v_3}^{v_4} p \, d v = + C v (T_1 - T_2)$$

$$v_4 \text{ -- } v_1 : - A_4 = - \int_{v_4}^{v_1} p \, d v = - R T_2 \ln \frac{v_4}{v_1}; \quad Q_2 = R T_2 \ln \frac{v_4}{v_1}$$

$$(38) \quad A = - A_1 + A_2 - A_4 = R T_1 \ln \frac{v_3}{v_2} - R T_2 \ln \frac{v_4}{v_1}$$

Nach der adiabatischen Zustandsgleichung (§13) ist

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{K-1} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{K-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{v_4}{v_1} = \frac{v_3}{v_2}$$

$$\text{also} \quad A = R \ln \frac{v_3}{v_2} (T_1 - T_2)$$

da ferner  $Q_1 = R T_1 \ln \frac{v_3}{v_2}$ , so ist



$$(39) \quad \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Ferner ist nach dem ersten Hauptsatz

$$Q_1 = Q_2 + A, \text{ also auch}$$

$$(40) \quad \frac{A}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

Unterscheiden sich die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  nur um den kleinen Betrag  $T$ , so nenne wir die gewonnene Arbeit  $A$  und es ist

$$(41) \quad \frac{A}{Q_1} = \frac{T}{T}.$$

Im  $p$   $v$  Diagramm gibt die Fläche  $a v_2 v_3 v_4 d$  die Summe der gewonnenen Arbeiten, die Fläche  $a v_2 v_1 v_4 d$  die Summe der aufgewendeten Arbeiten, also die Flächen  $v_1 v_2 v_3 v_4$  die Nutzarbeit des Kreisprozesses an.

#### § 29. Der Carnot'sche Nutzeffekt.

Das Verhältnis der nutzbaren Arbeit  $A$  zu der dem Reservoir 1 entzogenen Wärmemenge  $Q_1$  bezeichnet man als den Nutzeffekt des Prozesses  $\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ . Aus dem zweiten Hauptsatz folgt nun, dass jeder reversible Kreisprozess, der sich zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  abspielt, den gleichen Nutzeffekt  $A/Q_1$  liefert. Wenn dies nämlich nicht der Fall wäre, wenn es also einen anderen Prozess mit dem grösseren Nutzeffekt  $A_1$  gäbe, so könnte man den Prozess beim Uebergang von  $T_1$  nach  $T_2$  die Arbeit  $A' - A$  leisten lassen und ihn dann auf dem ersten Weg von  $T_2$  nach  $T_1$  unter Aufwand der Arbeit  $A$  zurückführen, wobei man den Anfangszustand wieder erreichen und die Arbeit  $A' - A$  gewinnen würde. Diese Maschine würde ein Perpetuum mobile II. Art darstellen. Es folgt also, dass jeder reversible Kreisprozess zwischen den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  unabhängig von der benutzten Maschine mit dem Nutzeffekt

effekt



$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

arbeitet.

Diese Tatsache kann man zur Definition der "thermodynamischen" Temperaturskala benutzen, die die von den speziellen Eigenschaften irgend eines Körpers völlig unabhängig ist. Wir denken uns zwei Wärmereservoirire I und II von verschiedener Temperatur und führen zwischen ihnen einen reversiblen Kreisprozess aus. Messen wir die dem Reservoir I von höherer Temperatur entzogene Wärme  $Q_1$  und die an das Reservoir II abgegebene Wärme  $Q_2$ , so gilt

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Damit ist das Verhältnis der Temperatur der beiden Reservoirire bestimmt. Setzt man nun noch die Differenz der Schmelz- und Siedetemperatur des Wassers gleich  $100^{\circ}$ , so erhält man die thermodynamische Temperaturskala, die wie die beim Carnot'schen Kreisprozess durchgeführte Rechnung zeigt, mit der Skala des idealen Gases übereinstimmt.

### § 30. Die Energie.

-----

Bezeichnen wir die vom System geleisteten Arbeiten und Wärmen mit +, die aufgewendeten mit -, so gilt

$$(42) \quad \frac{Q_1}{T_2} + \frac{Q_2}{T_1} = 0$$

Spielt sich der Kreisprozess zwischen vielen Reservoiriren ab, so gilt (42a)  $\frac{Q}{T} = 0$ ; oder es ist, wenn die Temperaturdifferenzen unendlich klein werden das Integral über den Kreisprozess

$$(43) \quad \frac{Q}{T} = 0$$

Den Ausdruck  $\frac{Q}{T} = S_2 - S_1$

nennt man die Entropie-Differenz zwischen dem Zustand 1 und



2, sie ist ebenso wie die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen unabhängig von Weg.

### § 31. Irreversible Prozesse.

Viele in der Natur vorkommende Prozesse sind irreversibel, d.h. nicht ohne ~~=====  
dauernde Kompensation rückgängig zu machen, z.B. die Verwandlung von Elektro-Energie in Wärme durch Widerstände (Joule'sche W) oder die Wärmeleitung von höheren zu tieferen Temperaturen oder die Ausdehnung eines Gases im Vakuum (ohne äussere Arbeit, Gay-Lussac'scher Versuch). Hat sich ein Gas auf diese Weise ausgedehnt, so kann man es nur auf sein ursprüngliches Volumen zurückführen, indem eine Arbeit  $A$  leistet und dadurch eine äquivalente Wärmemenge  $A$  erzeugt, die na h dem zweiten Hauptsatz jedoch nicht ohne Kompensationen wieder vollständig in die Arbeit  $A$  zurückverwandelt werden kann. Man kann daher den II. Hauptsatz auch so ausdrücken, dass es unmöglich ist, ein ohne äussere ~~=====  
Arbeitsleistung von Volumen  $V_1$  auf  $V_2$  ausgedehntes Gas ohne Kompensationen wieder auf das Volumen  $V_1$  zu bringen (bezw. eine anderen irreversibelen Vorgang rückgängig zu machen). Die molekular-theoretische Deutung zeigt, dass irreversibele Vorgänge von einem geordneten (unwahrscheinlicheren) Zustand zu einem ungeordneten (wahrscheinlicheren) führen. Betrachten wir 2 gleiche Volumina  $V_1$  und  $V_2$ , die durch ein Loch verbunden sind, und ein Gasmolekül, dass sich zuerst in  $V_1$  befindet, so wird es, wenn man lange genug wartet, die Hälfte der betrachteten Zeit im Volumen  $V_1$ , die andere Hälfte in  $V_2$  sein. Ebenso, wenn es zuerst in  $V_2$  wäre. Haben wir viele Moleküle in  $V_1$ , so wird nach einiger Zeit die Hälfte in  $V_1$  und die~~~~



andere in  $V_2$  sein und der Anfangszustand, wo alle Moleküle in  $V_1$  und wird sich von selbst nur mit unendlich kleiner Wahrscheinlichkeit wieder einstellen. Die Ausströmung eines Gases ohne Arbeitsleistung ist somit ein Vorgang, der zu einer "wahrscheinlicheren" Verteilung des Moleküls führt.

§ 32. Anwendung des II. Hauptsatzes auf den Verdampfungsvorgang; Berechnung der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur (Clausius-Clapeyron'sche Gleichung).

Wir führen folgenden Kreisprozess: Wir verdampfen 1 Mol Flüssigkeit bei der Temperatur  $T + dT$  unter dem Sättigungsdruck  $p + dp^{(1-2)}$ . Dann expandieren wir den Dampf adiabatisch bis zur Temperatur  $T$ , wobei der Druck auf  $p'$  ( $p$ ) sinkt (2-3). Jetzt komprimieren (bezw. expandieren) wir den Dampf isotherm bis zum Sättigungsdruck  $p$  (3-4). Nun wird der Dampf bei der Temperatur  $T$  unter seinem Sättigungsdruck  $p$  kondensiert (4-5), dann die Flüssigkeit durch adiabatische Kompression auf die Temperatur  $T + dT$  und den Druck ( $p'' = p + dp$ ) gebracht (5-6) und schliesslich isotherm entspannt (oder komprimiert) bis zum Druck  $p + dp$  (6-1). Damit ist der Anfangszustand wieder erreicht. Die bei diesem Vorgang geleistete Arbeit wird durch den Flächeninhalt des  $p$ - $v$ -Diagrammes gegeben. Nimmt man  $dp$  unendlich klein, so werden die schraffierten Zacken unendlich klein von 2. Ordnung, da nicht nur ihre Höhe, sondern auch ihre Länge unendlich klein wird. (Deutlich zu sehen an nebenstehender Figur). Die vom Kreisprozess geleistete Arbeit



ist somit

$$A = p \cdot (V_g - V_{f1}) \quad \text{und nach dem}$$

II. Hauptsatz ist

$$\frac{A}{Q} = \frac{T}{T} = p \cdot \frac{(V_g - V_{f1})}{T} \quad \text{oder umgeformt}$$

$$(44) \quad \frac{D}{T} = \frac{D}{dT} = \frac{p \cdot (V_g - V_{f1})}{T^2}$$

Wir können jetzt  $\frac{D}{T} = \frac{D}{dT}$  setzen, da  $p$  die Änderung von  $p$  angibt, wenn sich  $T$  um  $dT$  ändert und somit der Differentialquotient von  $p$  nach  $T$  ist. Für  $\frac{D}{dT}$  setzen wir die Verdampfungswärme ein.

Wenn der Dampfdruck klein ist, so können wir den Dampf als ideales Gas betrachten und  $V_{f1}$  neben  $V_g$  vernachlässigen. Setzen wir dann  $V_g = \frac{RT}{p}$ , so geht die Clausius'sche Gleichung über in

$$\frac{dp}{dT} = \frac{D}{RT^2}$$

$$(45) \quad p \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{D}{RT^2}$$

Für einen Temperatur-Bereich, in dem  $D$  als konstant angesehen werden kann, kann man die Gleichung integrieren und erhält

$$(46a) \quad \ln \frac{p^1}{p^2} = - \frac{D}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{oder unbestimmt}$$

geschrieben

$$(46b) \quad \ln p = \frac{D}{RT} + \text{const, bzw.}$$

$$(46c) \quad p = \text{Const} \cdot e^{-\frac{D}{RT}}$$

Für die Integration über einen grösseren Temperatur-Bereich muss man die Temperaturveränderlichkeit von  $D$  berücksichtigen, die durch die Gleichung (§ 10)

$$\frac{dD}{dT} = C_p - C_{f1}$$

ausgedrückt wird.



§ 33. Molekulartheoretische Deutung.

---

Nach der Molekulartheorie kann nur derjenige Bruchteil der Moleküle aus der Flüssigkeit in den Dampfraum übergehen, deren kinetische Energie grösser als die Verdampfungswärme pro Molekül ist. Nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz ist aber dieser Bruchteil proportional

$$e^{-\frac{RT}{T_s}}$$

Hierdurch erklärt sich der exponentielle Anstieg des Dampfdrucks mit der Temperatur. Trotzdem ist die Geschwindigkeitsverteilung der verdampften Moleküle diejenige, die der Temperatur der Flüssigkeit entspricht, denn es können zwar nur die ~~schnellen~~ schnellen aus der Flüssigkeit heraus, aber alle verdampften Moleküle verlieren beim Durchgang durch die Flüssigkeitsoberfläche den Energiebetrag  $(N = \text{Zahl der Moleküle in Mol})$  sodass ihre Geschwindigkeit im Dampf wieder die normale ist.

§ 34. Trouton'sche Regel.

---

Als Erfahrungstatsache hat man festgestellt, dass zwischen der Verdampfungswärme und dem Siedepunkt ungefähr folgender Zusammenhang besteht:

$$(47a) \quad \frac{Q}{T_s} \quad 22$$

Nernst hat gefunden dass folgende Formel etwas besser mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

$$(47b) \quad \frac{Q}{T_s} = 9.5 \cdot \log T_s - 0,007 T_s$$

§ 35. Verdampfungsgeschwindigkeit.

---

Im stationären Gleichgewichtszustand zwischen Flüssigkeit und Dampf verdampfen ebenso viele Moleküle, wie aus dem Dampf wieder kondensiert werden. Durch Versuche von Knudsen ist festgestellt worden, dass eine reine Flüssigkeitsoberfläche



alle auftreffenden Moleküle kondensiert. Da man die Zahl der auf treffenden Moleküle aus dem Sättigungsdruck berechnen kann, so kann man auch die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit ermitteln. Sie ist auch experimentell gemessen und in Uebereinstimmung mit dem theoretischen Wert gefunden, allerdings nur bei sehr <sup>reinen</sup> ~~schwachem~~ Oberflächen-Siedeverzug. Wie bei den Betrachtungen über Oberflächenspannung festgestellt, haben kleine Bläschen einen niedrigeren Dampfdruck als eine kompakte Flüssigkeitsmenge der gleichen Temperatur und somit auch einen höheren Siedepunkt. Bildet sich daher beim normalen Siedepunkt in einer Flüssigkeit ein kleines Bläschen, so hat es einen niedrigeren Dampfdruck und verschwindet wieder. Erst wenn die Temperatur deutlich über den Siedepunkt gestiegen ist, kann sich das Bläschen vergrössern und das Sieden eintreten.

§ 36. Umwandlungsdruck.

---

Bei dem zur Ableitung der Clausius'schen Gleichung benutzten Kreisprozess sind keine speziellen Voraussetzungen, die sich auf den Verdampfungsvorgang beziehen, benutzt worden. Man kann ihn daher auf jede Umwandlung zweier Phasen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, anwenden, und auch die Clausius'sche Gleichung (44) gilt daher für jede solche Umwandlung in der Form

$$(44a) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)}$$

wobei der Index 1 die Phase vor, der Index 2 die Phase nach der Umwandlung und Q die Umwandlungswärme bezeichnet.

Sublimation: Hier gilt

$$(44b) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v_g - v_{fest})} = \frac{Q}{T(v_g - v_{fest})}$$



Die Sublimationsdruck-Kurve, ist also steiler als die Dampfdruck-Kurve, ist.

Schmelzen Für den Schmelzvorgang lautet die Clausius'sche Gleichung

$$(44c) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T (V_{fl} - V_{fest})}$$

Gewöhnlich benutzt man die Abhängigkeit des Schmelzpunktes  $T$  vom Druck

$$(44d) \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T (V_{fl} - V_{fest})}{p}$$

Der Schmelzpunkt kann durch Druck entweder erhöht oder erniedrigt werden, da  $V_{fl}$   $V_{fest}$  sein kann. (  $V_{fl} - V_{fest}$  ist immer positiv) Bei normaler Flüssigkeit ist  $V_{fl} > V_{fest}$ , also steigt der Schmelzpunkt bei Druckerhöhung. Umgekehrt beim Wasser, wo  $V_{fest} > V_{fl}$  und demnach der Schmelzpunkt durch Druck erniedrigt wird.

### § 37. Unterkühlung.

---

Da die Sublimationswärme grösser ist als die Verdampfungswärme der Flüssigkeit, so ist die Dampfdruckkurve des festen Stoffes steiler als die der Flüssigkeit. Da beim Schmelzpunkt die Dampfdrucke gleich sind, ist bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Dampfdruck der Flüssigkeit, die flüssige Phase also instabil. (Fig. ). Trotzdem kristallisiert die Flüssigkeit unter Umständen nicht sofort unterhalb des Schmelzpunktes, da



der Dampfdruck der sich zuerst bildenden kleinen Keime wegen der Oberflächenspannung höher ist als der der kompakten festen Phase, und somit die kleinen Keime im Gleichgewicht mit einer grossen flüssigen Phase einen niedrigeren Schmelzpunkt haben. (Vgl. Fig. )

### § 38. Mehrere feste Phasen.

---

Die Clausius'sche Gleichung gilt auch für allotrope Umwandlungen, wenn mehrere feste Phasen vorhanden sind. (Beispiel rhom. und monokl. Schwefel, Fig.

Die Gleichgewichtskurven sind bei mehreren festen Phasen häufig sehr kompliziert.

## II. Mehrstoffsysteme.

---

### § 39. Gasgemische. 1) Ideale Gase.

---

In einem Gemisch von mehreren idealen Gasen beeinflussen sich die Moleküle gegenseitig nicht, daher übt jedes Gas den Druck aus, den es ausüben würde, wenn es allein vorhanden wäre. Es ist also der Gesamtdruck  $P$  gleich der Summe des Partialdruckes der Komponenten-

$$(48) \quad P = p_1 + p_2 + \dots \quad (\text{Dalton's Gesetz})$$

Bei nicht-idealen Gasen kann man die v.d. Waals'sche <sup>Theorie</sup> ~~Gleichung~~ anwenden, die für Gasgemische in sehr eingehender Weise ausgebaut worden ist.

Semipermeable Wände. Es gibt Wände, die nur für ein bestimmtes Gas durchlässig, für andere aber undurchlässig sind. (Beispiel: Palladium und Platin sind durchlässig für  $H_2$ , Gummi für  $CO_2$ ). Der Mechanismus dieser halbdurchlässigen Wände beruht meist darauf, dass das durchtretende Gas in der Wand



löslich ist. Druck-Gleichgewicht herrscht nur dann an einer semipermeablen Wand, wenn der Partialdruck des "durchlässigen" Gases auf beiden Seiten derselbe ist, auch übt das "durchlässige" Gas auf die semipermeable Membran keine Druck aus. Mit Hilfe solcher Membranen können wir Gase auf reversibelen Wege mischen und wieder trennen. Wir denken uns einen Zylinder mit zwei semipermeablen Stempeln, der in Teil I mit  $O_2$ , in Teil II mit  $CO_2$  gefüllt sei. Die semipermeable Wand 1 sei nur für  $O_2$ , die 2 nur für  $CO_2$  durchlässig. Beim Mischen der Gase gewinnen wir Arbeit und zwar schiebt der  $O_2$  den Stempel 2 zurück und leistet dabei pro Mol die Arbeit  $A = R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}$ .

Ebenso leistet die  $CO_2$  die Arbeit beim Zurückschieben  $A = R T \cdot \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$ , so dass die beim Mischen gewonnene Arbeit ist:

$$(49) \quad A = R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + R T \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$$

An allen semipermeablen Membranen muss unabhängig vom Mechanismus der Partialdruck des durchlässigen Gases auf beiden Seiten derselbe sein, denn sonst könnte man mit ihrer Hilfe ein Perpetuum mobile II Art bauen. Wir können zwei Gase auch ohne Arbeitsgewinn mischen bzw. ohne Arbeitsaufwand trennen wenn bei der Mischung bzw. Trennung jedes Gas sein ursprüngliches Volumen beibehält. Die Membran 1 sei durchlässig für  $CO_2$ , 1 für  $O_2$ . Dann können wir den Stempel hineinschieben ohne Arbeit zu leisten. Sind die beiden Teile des Apparates jedoch mit denselben Gas gefüllt, so muss beim Hineinschieben Arbeit geleistet werden. Diese Erscheinung heisst das ~~Paradoxon~~ "Gibbs'sche Paradoxon" und bedeutet, dass ein stetiger Uebergang zwischen "chemisch gleich" und "ungleich" vorhanden ist. Wir wollen dabei annehmen, dass

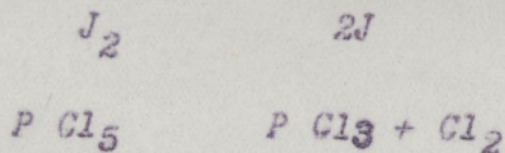


es für jedes auch um etwas verschiedene Gaspaar semipermeable Wände gibt, thermodynamisch bedeutet diese Annahme nur, dass es möglich ist die Gase auf irgend eine reversible Weise voneinander zu trennen.

§ 40. Chemische Reaktionen.

---

Die meisten chemischen Reaktionen sind unkehrbar und hören bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand auf, einerlei von welcher Seite man ausgeht, z.B.



Für derartige chemische Gleichgewichte gilt das Massenwirkungsgesetz (MWS)  $A + B + \dots \rightleftharpoons C + D + \dots$

$$(50) \quad \frac{A}{C} : \frac{B}{D} = K$$

wobei die Konstante nur von der Temperatur abhängig ist und die eckigen Klammern die Konzentrationen bzw. die Partialdrucke der Komponenten bedeuten.

Zur Ableitung nimmt man gewöhnlich an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in jeder Richtung dem Produkt der Konzentrationen der reagierenden Bestandteile proportional ist, also etwa die Zufallsgeschwindigkeit der  $P Cl_5$  der Konzentration der  $PCl_5$  Molekül und der Bildungsgeschwindigkeit aus  $PCl_3$  und  $Cl_2$  dem Produkt  $PCl_3 \cdot PCl_2$ . Da im Gleichgewicht die beiden Geschwindigkeiten gleich sein müssen, ist

$$K_1 = PCl_5 = K_2 PCl_3 PCl_2 \quad \text{oder}$$

$$\frac{PCl_5}{Cl_2 PCl_3} = \frac{K_1}{K_2} = K \quad \text{oder allgemein}$$

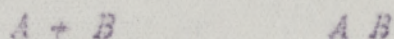
$$\frac{A}{C} \frac{B}{D} \dots = K$$



Diese kinetische Ableitung ist aber sicher falsch, da z.B. der Zufall eines ~~Metakäts~~  $PCl_5$  Moleküls dann erfolgt, wenn das Molekül durch Stösse die nötige Energie erhalten hat. Dieser Zeitpunkt ist aber nicht von der Konzentration der  $PCl_5$ , sondern auch von der der anderen Moleküle abhängig. Die kinetische Ableitung des  $MWS$  ist daher höchstens als mnemotechnisches Hilfsmittel brauchbar; die strenge Ableitung erfolgt auf thermodynamischen Wege.

§ 41. Thermodynamische Ableitung des  $MWG$ .

Zur thermodynamischen Ableitung des  $MWG$  wird die Aussage des zweiten Hauptsatzes benutzt, dass die bei einem reversiblen Prozess auf verschiedenen Wegen zu gewinnende Arbeit dieselbe sein muss. Wir werden also die Reaktion



auf zwei reversiblen Wegen sich abspielen lassen und die dabei zu gewinnenden Arbeiten berechnen und gleichsetzen. Die Möglichkeit eine chemische Reaktion reversibel zu leiten, gibt der "Gleichgewichtskasten" (van't Hoff); Fig. Wir

denken uns einen Kasten mit drei angesetzten Zylindern, in welchen sich die Reaktionsprodukte befinden. Die Wände zwischen dem Kasten und den einzelnen Zylindern seien semipermeabel, und zwar so, und zwar so, dass die an den Zylinder A grenzende nur für den Stoff A durchlässig ist u.s.u. Im Kasten selbst seien die Reaktionsprodukte A, B und A B im Gleichgewicht mit den Gleichgewichtspartialdrücken  $p_A$  und  $p_{AB}$  eintritt, denken wir uns die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein und im Gleichgewichtskasten durch Katalysatoren erhöht.

Um jetzt ein Mol A B vom Druck  $p_{AB}$  (Gleichgewichtsdruck) in ein Mol B von den Gleichgewichtsdrücken  $p_A$  bzw.  $p_B$  zu



verwandeln, drücken wir den Stempel A B hinein, bis ein Mol in den Kasten eingetreten ist und ziehen gleichmässig im entsprechenden Tempo die Stempel A und B heraus bis je 1 Mol entfernt ist. Dadurch wird das Gleichgewicht im Kasten nicht geändert und die Drucke  $p_A$ ,  $p_B$  und  $p_{AB}$  bleiben konstant. Die Arbeit, die wir dabei gewinnen, ist

für das Hineinbringen eines Mols A B	- R T
" " Herausziehen " " A	+ R T
" " " " " B	+ R T
	-----
A =	+ R T für A B A + B

Als zweiten Weg benutzen wir einen anderen Gleichgewichtskasten  $p'_{AB}$ ,  $p'_A$  und  $p'_B$ . Um wieder ein Mol A B vom Druck  $p$  in je ein Mol A und B von den Drucken  $p_A$  und  $p_B$  zu verwandeln und dabei diesen Gleichgewichtskasten zu benutzen, verfahren wir folgendermassen:

- 1) Wir bringen ein Mol AB vom Druck  $p_{AB}$  auf  $p'_{AB}$  ; Arbeit  $RT \ln \frac{p_{AB}}{p'_{AB}}$
- 2) Wir bringen 1 Mol AB vom Druck  $p'_{AB}$  in den Gleichgewichtskasten und entnehmen dafür je 1 Mol A und B von den Drucken  $p'_A$  und  $p'_B$  Arbeit R T
- 3) Wir bringen 1 Mol A vom Druck  $p'_A$  auf  $p_A$  Arbeit  $RT \ln \frac{p'_A}{p_A}$
- 4) Wir bringen 1 Mol B vom Druck  $p'_B$  auf  $p_B$  Arbeit  $RT \ln \frac{p'_B}{p_B}$

Da die Gesamtarbeiten in beiden Fällen dieselben sind, ist

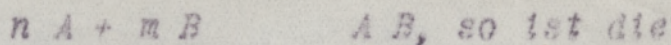
$$RT + RT \ln \frac{p_{AB}}{p'_{AB}} + RT \ln \frac{p'_A}{p_A} + RT \ln \frac{p'_B}{p_B}, \text{ oder}$$

$$(50) \quad \frac{p_A \cdot p_B}{p_{AB}} = \frac{p'_A \cdot p'_B}{p'_{AB}} = \text{konst.}$$

da ja die Drucke  $p_A$  u.s.w. und  $p'_A$  u.s.w. beliebig gewählt waren.



Lautet die Reaktionsgleichung:



bei der Druckänderung zu gewinnende Arbeit  $n R T \ln \frac{p_A}{p'_A}$  u.s.w.

Daher lautet die Gleichung des MWG, da  $n$  vor vor dem  $\ln$  auftritt:

$$(50a) \quad \frac{p_A^n \cdot p_B^m}{p_{A B}} = K_p$$

§ 42. Maximale Arbeit chemischer Reaktionen.

---

Die maximale Arbeit, die eine chemische Reaktion leisten kann, ist abhängig von den Ausgangs- und ~~Enddrücken~~ <sup>Enddrücken</sup>. Man bezeichnet jedoch als "maximale Arbeit" einer Reaktion diejenige bei der die Anfangs- und Endprodukte den Druck 1 haben.

Dann ist die maximale Arbeit gegeben durch:

$$A_p = R T \cdot \ln \frac{1}{p_{AB}} + R T \ln \frac{p_A}{1} + R T \ln \frac{p_B}{1} \quad \text{oder}$$

$$\text{§§ (51)} \quad A_p = R T \ln K_p + R T .$$

Statt mit den Partialdrücken  $p_A, p_B, p_{AB}$ , kann man auch mit den Konzentrationen  $C_A, C_B, C_{AB}$  rechnen und erhält, wenn man  $p = R T c$  setzt

$$(50b) \quad \frac{C_A^n \cdot C_B^m}{C_{A B}} = K_c = \frac{K_p}{RT} \quad \text{allgemein } K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\nu}}$$

( $\nu$  = Molezahl der Endprodukte minus Molezahl der Ausgangsstoffe)  
Bezeichnet man mit  $A_c$  die Arbeit, die man gewinnt, wenn die Ausgangs- und Endprodukte die Konzentration 1 haben, so gilt:

$$(51a) \quad A_c = R T \ln K_c + R T$$

§ 43. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

---

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $K_c$  führen wir folgenden Kreisprozess aus. Wir dissoziieren bei der



$T + dT$  ein Mol  $AB$   $A + B$  bringen dann  $A$  und  $B$  durch adiabatische Dilatation auf die Temperatur  $T$ , dann durch isotherme Kompression wieder auf das ursprüngliche Volumen  $v_2$ , das wir bei der Temperatur  $T + dT$  hatten, dann vereinigen wir bei der Temperatur  $T$   $A$  und  $B$  ~~zu~~<sup>zu</sup>  $AB$  und bringen in der eben beschriebenen Weise  $AB$  wieder auf die Temperatur  $T + T$

Der Gesamtarbeitsgewinn bei diesem Kreisprozess ist

$$A = A + dA + A_1 - A - A_2$$

wobei unter  $A$  die maximale Arbeit der Reaktion bei der Temperatur  $T$ ; unter  $A + dA$  dieselbe bei  $T + dT$  zu verstehen ist, wenn Ausgangs- und Endprodukte die Konzentration 1 haben und  $A_1$  und  $A_2$ , die Arbeiten bedeuten, die bei der Erwärmung bzw. Abkühlung auftreten. Aus dem  $p$ - $v$ -Diagramm ergibt sich nun, dass diese Beträge von 2. Ordnung verschwinden, wenn  $dT$  unendlich klein von 1. Ordnung ist vorausgesetzt, dass die isotherme Kompression wieder bis zum ursprünglichen Volumen  $v_1$  bzw.  $v_2$ , nicht aber zum Druck  $p$  erfolgt. (Im letzteren Fall bleibt ein Arbeitsbetrag  $pdv_2$  bzw.  $pdv_1$  übrig).

Unter dieser Voraussetzung ist also  $A$  nur von  $T$  abhängig, also

$$(52) \quad \frac{A}{T} = \frac{dA}{dT} \quad \text{und nach dem zweiten Hauptsatz}$$

$$(53) \quad \frac{A}{T} = \left(-\frac{dA}{dT}\right)_{v_1 v_2} = \frac{A - U}{T}$$

wenn man nach dem ersten Hauptsatz

$$A - U = Q$$

setzt. Das  $Q$  ist dabei nicht die Wärmeströmung der Reaktion sondern die bei der Temperatur  $T + dT$  vom System aufgenommen bzw. bei  $T$  an das Wärmebad wieder abgegebene Wärmemenge.

Durch Umformung erhält man

$$(53a) \quad T \left(\frac{dA}{dT}\right)_{v_1 v_2} = A - U$$



Nun ist

$$(51a) \quad A = R T \ln K_c + R T, \text{ also}$$

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = T \cdot (R \ln K_c + R T \frac{d \ln K_c}{dT} + R); \text{ also}$$

$$(54) \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{-U}{RT^2} = \frac{Q_D}{RT^2} \quad (\text{Reaktionsisochore van'tHoff})$$

Ist die Anfangskonzentration nicht 1, sondern  $C_D$  so fällt bei der Differentiation von A das entsprechende Glied fort, da  $C_D$  nach Voraussetzung konstant ist.

In Gleichung (54) ist U die Abnahme des Energie-Inhalts des Systems, wenn wir 1 Mol A B dissoziieren lassen. Erfolgt dieser Vorgang bei konstantem Volumen, z. B. in einer geschlossenen Bombe, so ist  $A = 0$  und  $-U = Q_D$ , wobei  $Q_D$  die Dissoziationswärme (bei konstantem Volumen) ist.

Nach Seite (50b) ist

$$(50b) \quad K_p = (R T)^{\nu} K_c, \text{ also}$$

$$\ln K_p = \nu \cdot \ln R T + \ln K_c \text{ also}$$

$$(55) \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-U}{RT^2} + \frac{\nu}{T} = \frac{-U - \nu R T}{R T^2} = \frac{Q_D}{RT^2};$$

$$Q_u = Q_D + \nu R T$$

#### § 44 . Integrations der Reaktionsisochore.

---

Durch Integration der Reaktionsisochore erhält man

$$(56) \quad \ln K_c = -\frac{Q_D}{RT} + \text{Const} \quad \text{oder}$$

$$(56a) \quad K_c = C \cdot e^{-\frac{Q_D}{RT}} \quad (\text{für einen Bereich, in dem } Q \text{ und } \nu \text{ unabhängig von } T \text{ angenommen werden kann.})$$

Die Molekulartheorie ergibt hier ganz analog wie bei der Theorie des Dampfdruckes, dass  $e^{-\frac{Q_D}{RT}}$  den Bruchteil der Moleküle darstellt, der die zur Dissoziation nötige Energie durch Stöße der anderen Moleküle erhalten hat. Dies ist ei



Folgerung aus dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz.

Für die Integration über einen grösseren Bereich muss man die Änderung von  $Q$  mit der Temperatur berücksichtigen, die gegeben wird durch

$$\frac{dQ}{dT} = C_p \quad \text{und man erhält}$$

$$(56b) \quad \ln K_c = -\frac{Q}{RT} + \frac{C_p}{R} \ln T + \text{Const.}$$

Die Integrationskonstante ist aus der Thermodynamik nicht bestimmbar, dagegen gelingt ihre Rechnung mit Hilfe der Molekulartheorie. Für mehrere Fälle z.B. für die Joddissoziation ist die Berechnung durchgeführt und mit der Erfahrung verglichen werden. Es ergibt sich, dass die Konstante nur abhängt von den Massen der Atome und Moleküle, dem Trägheitsmoment der <sup>Jod</sup>Moleküle und von der Schwingungsfrequenz der Atome im Molekül.

Nach Nernst (Nernst'sches Wärmetheorem) setzt sich die Integrationskonstante der Reaktionsisochore additiv zusammen aus den Integrationskonstanten der Dampfdruckformeln der einzelnen Reaktionsteilnehmer, die man ~~z.B.~~ nach Nernst als "Chemische Konstanten" bezeichnet. Diese "chemischen Konstanten" können aus den Dampfdruckmessungen entnommen werden, sie sind jedoch auch mit Hilfe der Molekulartheorie berechenbar, unter Anwendung der Quantentheorie.

#### §45. Reaktionsgeschwindigkeiten.

---

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei reinen Gasreaktionen sehr schwierig, da die meisten "Gasreaktionen" sich in Wirklichkeit an Grenzflächen (z.B. den Gefässwandungen) und wirklich homogen verlaufende Gasreaktionen nur in Form von Explosionen bekannt sind. Hat man ein explosives Gemisch und entzündet es an einem Punkt, so wird die Reaktion Wärme eine Temperatursteigerung eintreten und die Nachbarzone



ebenfalls zünden. Die wirkliche Ausbreitung der Explosion ist jedoch viel rascher als nach diesem Mechanismus möglich wäre. Das hat folgende Ursache. Durch die plötzliche Temperatursteigerung wird das Gas adiabatisch ausgedehnt und komprimiert die Nachbarzonen adiabatisch, wodurch sie über den Zündpunkt erwärmt werden, dieser Impuls pflanzt sich als Welle mit Schallgeschwindigkeit fort und verursacht die grosse Schnelligkeit der Fortpflanzung einer Explosion.

Die meisten technischen Gasreaktionen werden durch Katalysatoren beeinflusst und vollziehen sich dann nicht mehr im freien Gasraum, sondern an der Oberfläche des Katalysators. Die Vorgänge bei der Katalyse sind noch nicht <sup>in</sup> allen Fällen völlig geklärt. Vielfach handelt es sich um Zwischenreaktionen, z.B. Sauerstoffübertragung durch Stickoxyd beim Bleikammerprozess, häufig aber auch um Adsorption an Grenzflächen, die zu sehr grossen Konzentrationen in der Adsorptionsschicht führen kann und dadurch die Reaktion einleitet.

#### § 46. Chemische Affinität.

Die maximale Arbeit kann als Mass für die chemische Affinität benutzt werden. Bei Gasreaktionen ist leicht einzusehen, dass die Gleichgewichtskonstante als Mass für die Affinität benutzt werden kann. Je geringer die Dissoziation einer Verbindung ist, desto grösser ist die Affinität der Komponenten und auch die Gleichgewichtskonstante. Um jedoch ein Affinitätsmass zu besitzen, das auch für den festen Zustand benutzt werden kann, bei dem die Gleichgewichtskonstante als Mass nicht brauchbar ist, nimmt man die maximale Arbeit, die ja bei Gasreaktionen der Gleichgewichtskonstanten parallel geht.

Früher benutzte man als Mass für die chemische Affinität die Wärmeströmung der der Reaktion (Berthlot'sches Prinzip).



Es ist aber ohne weiteres einzusehen, dass dieses Prinzip nicht richtig sein kann, denn sonst wären endotherme Reaktionen, die freiwillig erfolgen, unmöglich. Nun zeigt ~~man~~ die Erfahrung, dass bei tiefen Temperaturen (Zimmertemperatur und Tiefer) fast nur exotherme Reaktionen freiwillig verlaufen, während die endothermen Reaktionen erst bei höheren Temperaturen zahlreicher werden. Aus diesen Erfahrungstatsachen, hat nun Nernst den Schluss gezogen, dass das Berthelot'sche Prinzip um so richtiger wird, je tiefer die Temperatur ist, dass also bei sehr tiefen Temperaturen, die aber ~~noch~~ noch endlich über dem absoluten Nullpunkt liegen

$$A = U$$

wird. Nun ist aber nach dem zweiten Hauptsatz (53)

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT}$$

und es muss daher nach diesem Theorem

$$(57) \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0$$

sein. Dies ist der Inhalt des sogenannten Nernst'schen Wärmesatzes oder dritten Hauptsatzes der Thermodynamik.

### Flüssigkeitsgemische.

#### § 47. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten können ineinander entweder völlig unlöslich sein (Beispiel: Quecksilber in Wasser) oder begrenzt löslich (Aether-Wasser) oder schliesslich in jedem Verhältnis mischbar (Alkohol-Wasser). Die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen setzen sich additiv aus denen der Komponenten zusammen.

Bei den begrenzt ineinander löslichen Flüssigkeiten nimmt in der Regel die gegenseitige Löslichkeit mit steigender



Temperatur zu, , sodass die Zusammensetzung der bei den Phasen ( die ja beide gesättigte Lösungen der einen in der anderen Komponente darstellen) immer ähnlicher wird, sodass sie schliesslich bei der "kritischen Lösungstemperatur" identisch werden und die Phasengrenzfläche verschwindet. Beispiel: Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol. Die kritische Lösungstemperatur findet man mit Hilfe der Regel von Gailletet und Mathia., nach welcher die Mittelwerte der Zusammensetzungen der beiden gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen auf einer geraden Linie liegen. Aus dem Diagramm ergibt sich z.B. dass bei  $10^{\circ}$  zwei Phasen bestehen, von denen die eine aus 1,5 %  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 98,5 %  $\text{CS}_2$  , die andere aus 55 %  $\text{CH}_3\text{OH}$  und 45 %  $\text{CS}_2$  besteht. Die kritische Lösungstemperatur liegt bei  $40^{\circ}$ , hier werden beide Phasen identisch.

Es gibt jedoch auch Flüssigkeitgemische, deren gegenseitige Löslichkeit mit fallender Temperatur zunimmt und die daher eine untere kritische Lösungs Temperatur besitzen.

Als Beispiel sei das Gemisch Wasser-Diäthylamin erwähnt (Fig. )

Schliesslich seien noch Gemische erwähnt, die wie z.B. Nikotin und Wasser, sowohl eine obere als auch eine untere kritische Lösungstemperatur besitzen und demgemäss eine geschlossene Lösungskurve haben. (Fig. )

#### § 48. Dampfdruck von Flüssigkeitgemischen.

Flüssigkeiten, die ineinander völlig unlöslich sind, beeinflussen ihren gegenseitigen Dampfdruck nicht; der Gesamtdampfdruck eines solchen Gemisches ist also gleich der Summe der Partialdrucke der reinen Komponenten (Dalton'sches Gese:



Sind die Stoffe ineinander löslich, so werden die beiden Partialdampfdrucke erniedrigt, also der Gesamtdampfdruck des Gemisches kleiner als im ersten Falle. (Diese Erniedrigung des Dampfdruckes folgt aus der freiwilligen Vermischung von Flüssigkeiten, die auch dadurch zustande kommen kann, dass im Vakuum die beiden ~~kleinen~~ Komponenten mit dem höheren Dampfdruck zum Gemisch hinüber destillieren) Wie nun die Dampfdruckkurve und die Zusammensetzung des Dampfes von der Konzentration abhängt, kann man im einzelnen thermodynamisch nicht bestimmen, man kann aber angeben, dass in den Fällen beschränkter Löslichkeit die beiden gegenseitig gesättigten Phasen einen Dampf aussenden, der in Bezug auf Zusammensetzung und Gesamtdruck gleich ist. Sonst wäre ein Nebeneinanderbestehen dieser beiden Phasen im Vakuum nicht möglich. (Gesetz von Konowalow).

Die Dampfdruckkurven von Gemischen A + B werden in der Regel als Funktion des Molenbruches ( $\frac{A}{A+B}$ ) dargestellt, der zwischen 0 (reines B) und 1 (reines A) liegen kann. Unter diesen Dampfdruckkurven kann man drei Typen unterscheiden.

Wie schon bemerkt, ist der Partialdampfdruck jeder Komponente kleiner als im reinen Zustand. Daher ist der Gesamtdampfdruck des Gemisches stets kleiner als die Summe der Partialdrucke der beiden Komponenten. Es sind jedoch noch drei Fälle zu unterscheiden: 1) Der Dampfdruck des Gemisches ist stets kleiner als die der reinen Komponente B, aber größer als die der Komponente A (Kurve I). 2) Der Dampfdruck des Gemisches ist bei ~~gewissen~~ gewissen Zusammensetzungen größer als der der leichter siedenden Komponente B (Kurve II), die Kurve hat ein Maximum. 3) Der Dampfdruck kann in einem Konzentrationsbereich kleiner sein als der der schwerer flüchtigen Komponente A. (Kurve III); die Kurve zeigt ein Minimum



Ueber die Trennungsmöglichkeit durch fraktionierte Destillation kann man folgendes sagen: Verdampft man etwas Flüssigkeit, etwa durch Heben des Stempels in Figur , so muss sich diese Zusammensetzung der Flüssigkeit so ändern, dass der Dampfdruck kleiner wird, würde er grösser werden, so würde der Stempel weiter herausgetrieben und ein Gleichgewicht wäre unmöglich. Daher enthält der Dampf stets einen grösseren Anteil an der leichter siedenden Substanz als die Flüssigkeit und der Siedepunkt des Rückstands steigt (der Dampfdruck fällt) mit fortschreitender Destillation. Wenn der Dampfdruck des Gemisches ein Minimum hat, so kann er nicht weiter fallen, sondern muss konstant bleiben d.h. der Dampf muss dieselbe Zusammensetzung haben wie die Flüssigkeit. Wir haben ein konstant siedendes Gemisch. (Solche Gemische sind keine chemischen Verbindungen, wie früher vielfach angenommen wurde, denn sie sind nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und ausserdem ist ihre Zusammensetzung von dem Druck, unter dem die Destillation erfolgt, abhängig). Ebenso muss der Dampfdruck der Lösung wachsen, wenn durch Hineinschieben des Stempels Dampf kondensiert wird, oder, falls die Lösung einem Maximum des Dampfdruckes entspricht konstant bleiben, sodass auch in diesem Fall Flüssigkeit und Dampf dieselbe Zusammensetzung haben.

Besitzt das Flüssigkeitspaar eine Dampfdruckkurve ohne Extremwerte, so ist eine vollständige Trennung durch fraktionierte Destillation möglich. Hat dagegen das Flüssigkeitspaar ein Gemisch mit maximalem Dampfdruck, so ist dies bei jeder Zusammensetzung der flüchtigste Bestandteil und es gelingt als Resultat der Destillation nur diese Gemisch und eine der beiden reinen Komponenten (je nach der Anfangszusammensetzung) zu erhalten. Analog liegt der Fall bei Dampfdruckkurven, die



ein Maximum aufweisen; dann bleibt bei jeder Zusammensetzung der fortschreitenden Destillation diese "Minimumgemisch" übrig und es gelingt wieder nur, je nach der Anfangszusammensetzung, eine der beiden Komponenten durch Destillation rein zu erhalten.

Besonders einfach liegen die Verhältnisse, wenn die Dampfdruckkurve geradlinig ist, dann sind auch die Partialdampfdruckkurven geradlinig und proportional dem Molenbruch. So erhalten wir Lösungen von chemisch sehr ähnlichen Stoffen, wie Benzol/Chlorbenzol oder Brombenzol, Toluol/Brombenzol, Äthylenbromid (Propylenbromid und Lösungen von Isotopen) ~~einander~~. (Nach Dolezalek sollten alle Gemische geradlinige Dampfdruckkurven haben, wenn keine chemischen Verbindungen der Komponenten vorliegen, so dass die vorhandenen Abweichungen von der Geradlinigkeit auf Verbindungen deuten. Diese Anschauung wird jedoch durch die Erfahrung nicht bestätigt.).

Gemische mit der Kurvenform I (ohne Extremwerte) sind am häufigsten, als Beispiele seien genannt; Wasser-Aceton, Äther-Aceton, Äther-Schwefelkohlenstoff, Essigsäure-Benzol, Äther-Benzol.

Beispiele für Kurvenform II (Maximum) bilden: Wasser-Buttersäure, Wasser-Propylalkohol, Äthylalkohol-Chloroform, Äthylalkohol-Benzol, Aceton-Schwefelkohlenstoff. Für Kurvenform III (Minimum) Wasser-Schwefelsäure, Aceton-Chloroform, Methylalkohol-Äthyljodid.

#### Lösungen von Gasen und Flüssigkeiten.

---

##### § 49. Das Henry'sche Gesetz.

---

Die Erfahrung zeigt, dass die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten ausser von den spezifischen Eigenschaften von Gas und Flüssigkeit im wesentlichen von Temperatur und Druck abhängt, und zwar ist die gelöste Gewichtsmenge Gas proportional. Molekulartheoretisch lässt sich dies Gesetz etwa folgender



erklären: Betrachten wir einen abgeschlossenen Raum, der zum Teil mit Flüssigkeit, zum Teil mit ihrem (gesättigten) Dampf erfüllt ist und in dem sich zunächst ein Molekül des betreffenden Gases befindet, so wird sich dieses Molekül eine gewisse Zeit im Dampf, eine gewisse Zeit in der Flüssigkeit befinden. Haben wir mehrere Moleküle, so ist das Verhältnis der Aufenthaltsdauer in der Dampf- und Flüssigkeitsphase für alle Moleküle das gleiche, wenn genügend lange beobachtet wird. Diese Betrachtung gilt für soviel Gasmoleküle, wie ohne gegenseitige Beeinflussung im Dampfraum vorhanden sein können, also für ideale Gase, und bedeutet, dass, wenn wir alle Moleküle in einem bestimmten Zeitmoment betrachten das Verhältnis der in Dampf und in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle des "gelösten" Gases unabhängig von ihrer Gesamtzahl, d.h. vom Druck ist. Diese Aussage deckt sich mit der eingangs erwähnten Erfahrungstatsache, dass die gelöste Gewichtsmenge der Gase proportional dem Druck ist. Das Henry'sche Gesetz gilt auch für die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln in der Form, dass das Verhältnis der Konzentration in den beiden Lösungsmitteln unabhängig von der gelösten Menge überhaupt ist. (Nernst'scher Verteilungssatz)), oder dass

$$(58) \quad \frac{c_1}{c_2} = \text{konst}$$

ist.

Henry'sches Gesetz und Verteilungssatz gelten auch dann, wenn gelöster Stoff und Lösungsmittel miteinander chemische Verbindungen bilden, jedoch nicht, wenn der gelöste Stoff in dem einen Lösungsmittel einen anderen Molekularzustand besitzt.

Allgemein gilt, dass die Gase um so leichter löslich sind, je höher ihr Siedepunkt ist. (je leichter sie sich verflüssigen lassen).



§ 50. Osmotischer Druck.

---

Es gibt Membranen, die für reine Lösungsmittel leicht durchlässig, für gelöste Stoffe aber völlig undurchlässig ~~ist~~ sind (semipermeable, oder halbdurchlässige Membranen). Gibt z. B. in eine Tonzelle, in deren Poren eine solche Membran aus Ferrozyankupfer eingelagert ist, eine Zuckerlösung verschliesst sie mit einem Kork mit Steigrohr und stellt sie in ein Gefäß mit reinem Wasser, so wird infolge des Bestrebens der Lösung sich zu verdünnen, Wasser durch die Membran in die Lösung hinein diffundieren, sodass die Lösung im Steigrohr steigt bis der hydrostatische Druck der gestiegenen Flüssigkeitssäule dem "osmotischen" Druck das Gleichgewicht hält. Man kann daher den osmotischen Druck nach dieser "Steighöhenmethode" messen. Größere osmotische Drucke misst man, indem man ein Quecksilbermanometer an das Steigrohr anschliesst. Der Botaniker Pfeffer, der diese Messungen zunächst ausführte, fand nun, dass der osmotische Druck verdünnter Lösungen proportional der Konzentration und der absoluten Temperatur ist.  $p = R T c$ , mit anderen Worten, dass die Gesetze für ideale Gase auch für den osmotischen Druck gelten. Ja es zeigte sich sogar, wie van't Hoff nachwies, dass auch der Zahlenwert von  $R$  derselbe ist wie bei idealen Gasen, d.h. dass ein gelöster Stoff denselben osmotischen Druck ausübt, den die gleiche Menge desselben Stoffes im Gaszustand im gleichen Volumen als Gasdruck ausüben würde.

§ 51. Ableitung des Gesetzes für den osmotischen Druck aus dem Henry'schen Gesetz nach van't Hoff.

---

Wir betrachten eine Lösung von 1 Mol einer gasförmigen Substanz im Volumen  $v$ , der osmotische Druck sei , wir



Wir wollen diese Lösung verdünnen, indem wir das Mole Lösungsmittel hinzutreten lassen und zwar auf zwei reversibelen isothermen Wegen. Dann sind nach dem zweiten Hauptsatz die dabei gewonnenen Arbeiten gleich.

1. Weg. Wir verdünnen die Lösung durch Herausziehen des halbdurchlässigen Stempels 1 um das Volumen  $dv$ , dann gewinnen wir die Arbeit

$$A_1 = \quad \cdot d v$$

2. Weg. Wir trennen die Lösung durch Hineindrücken des semipermeable Stempels 1 und gleichzeitiges Herausziehen des undurchlässigen Stempels 2, so dass die Konzentration der Lösung stets unveränderlich bleibt. Dann dehnen wir das Gas um  $dV$  aus ( $V =$  Volumen des Gases), so dass der Druck auf  $p - dp$  sinkt, und lösen auf gleiche Weise durch Hineindrücken des Stempels 2 und Herausziehen des Stempel 1 in Volumen  $v + dv$  auf. Die hierbei gewonnene Arbeit ist

$$A_2 = - \cdot v + p \cdot V + p \cdot dV + ( \quad - d \quad ) (v + dv) - (p - dp) (V + dV)$$

Da  $A_1 = A_2$  ist, so ist

$$\frac{1}{2} d v = - \cdot v + p \cdot V + p \cdot dV + \cdot v + dv - d \cdot v - p \cdot V - p \cdot dV + V \cdot dp$$

(unter Vernachlässigung der Grössen II. Ordnung) also

$$v \cdot d \quad = V \cdot dp$$

$$\frac{d}{dp} = \frac{V}{v}$$

und durch Integration

$$(59) \quad \frac{1}{p} = \frac{V}{v} + \text{Const}$$



Da für  $p = 0$  die Konzentration der Lösung, also auch  $c = 0$  ist, ist auch die Integrationskonstante  $= 0$ , also

$$(60) \quad \text{---} = \frac{V}{v} + p$$

Führen wir für  $p$  die Gasgesetze ein, so erhalten wir

$$(61) \quad p = \frac{R T}{V} \quad \text{und} \\ = \frac{R T}{V} = R T c$$

-----

§ 52. Molekulartheorie des osmotischen Druckes.

Da die semipermeablen Wände für das Lösungsmittel vollkommen durchlässig sind, so tragen nur die Stösse der Moleküle des gelösten Stoffes auf die semipermeable Wand zum osmotischen Druck bei. Die Berechnung erfolgt genau wie bei der kinetischen Theorie der Gase. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass in Flüssigkeiten die gelösten Moleküle sich nicht kräftefrei bewegen können, da sie in Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels stehen, wodurch anziehende und abstossende Kräfte auftreten. Man kann leicht einsehen, dass die anziehenden Kräfte sich vollständig kompensieren, da das gelöste Molekül, auch wenn es sich direkt an der semipermeablen Wand befindet von den Molekülen des Lösungsmittels, für die die Wand ja sozusagen gar nicht vorhanden ist, gleichmässig umgeben ist.

Die vom Eigenvolumen der Moleküle ( v.d. Waals'sches  $b$ ) herrührenden abstossenden Kräfte sind ebenfalls vorhanden und wirken wie eine Verminderung des den gelösten Molekülen zur Verfügung stehenden Raumes. Betrachtet man jedoch eine



semipermeable Ebene und denkt sich alle Moleküle des Lösungsmittels in einen Zylinder senkrecht zu ihr zusammen geschoben, so sieht man, dass sie den gelösten Molekülen zwar einen Bruchteil des ~~Fläche~~ gesamten Volumens aber auch den gleichen Bruchteil der Fläche der semipermeablen Ebene wegnehmen, sodass diese beiden Wirkungen sich wieder aufheben. Denn wenn ein "gelöstes Molekül" unmittelbar vor der semipermeablen Wand ein Molekül des Lösungsmittels trifft, so gibt es diesem seine kinetische Energie ab und übt keinen Druck auf die Wand aus. Die idealen Gasgesetze gelten für den osmotischen Druck sogar noch bei höheren Konzentrationen als bei Gasen. Den anziehenden Kräften, die den Druck vermindern, wirkt nämlich entgegen, dass das Lösungsmittel in der Lösung verdünnter ist als auf der anderen Seite der Membran, weil die Moleküle des gelösten Stoffes Lösungsmittelmoleküle ersetzen. Da die Moleküle des Lösungsmittels den osmotischen Druck nicht beeinflussen, lässt sich nicht nur wie hier angegeben unter der Annahme ruhender Moleküle plausibel machen, sondern auch für den Fall bewegter Moleküle mit Hilfe der Molekulatheorie streng durchrechnen.

Der Mechanismus der semipermeablen Wände kann ganz verschieden sein. Manchmal handelt es sich um einfache Siebwirkung in den meisten Fällen beruht jedoch die Wirkung darauf, dass der gelöste Stoff in der Membran unlöslich, das Lösungsmittel aber löslich ist. Die Gesetze des osmotischen Druckes sind jedoch unabhängig von der Art des Mechanismus, denn wenn dies nicht der Fall wäre, könnte man durch Gegeneinanderarbeiten zweier Mechanismen mit verschiedenen osmotischen Drücken ein Perpetuum mobile II. Art konstruieren, was nach dem 2. Hauptsatz unmöglich ist.



Löst man 1 Mol einer Substanz durch Hinausziehen eines halbdurchlässigen Stempels in seiner gesättigten Lösung zum Volumen  $v$  auf, so ist die dabei gewonnene Arbeit:  
(62)  $A = \int p \, dv = R T \ln \frac{v}{v_0}$ , da die Sättigungskonzentration und damit auch konstant ist. Führt man einen Kreisprozess zwischen den Temperaturen  $T$  und  $T + dT$  aus, so kommt man genau wie beim Verdampfungsvorgang zur Clausius'schen Gleichung.

$$(63) \quad \frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q + R T}{R T^2}$$

wobei  $\pi$  den osmotischen Druck der bei der Temperatur  $T$  gesättigten Lösung bedeutet.  $Q$  ist die gewöhnliche thermochemische Lösungswärme bei der Auflösung ohne äussere Arbeitsleistung (entsprechend der "inneren" Verdampfungswärme),  $Q + R T$  also die "äussere" Lösungswärme. Geht man zur Konzentration über, setzt man also nach (61)

$$= R T c, \text{ so erhält man}$$

$$\frac{d (\ln R T c)}{dT} = \frac{Q}{R T^2} + \frac{1}{T} \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{d (\ln R + \ln T + \ln c)}{dT} = \frac{Q}{R T^2} + \frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{T} + \frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{R T^2} + \frac{1}{T}$$

$$(63a) \quad \frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{R T^2}$$

also eine Beziehung zwischen der direkt messbaren "Löslichkeit" (Konzentration der gesättigten Lösung) und der thermochemischen Lösungswärme.

§ 53. Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck einer Lösung,

Wir wollen zur Vereinfachung der Rechnung annehmen, dass



die Lösung nur den Dampf des Lösungsmittels aussendet, dass der gelöste Stoff also nicht flüchtig ist. Ist der gelöste Stoff flüchtig, so denken wir uns die Flüssigkeitsoberfläche mit einer semipermeablen Wand bedeckt, die nur für die Moleküle des Lösungsmittels durchlässig ist und können dann genau wie bei einem nichtflüchtigen Stoff rechnen.. Dann ist der Dampfdruck der Lösung niedriger als der des reinen Lösungsmittels. Das folgt aus der freiwilligen Auflösung und Verdünnung der Lösung, die auch dadurch zustande kommen kann, dass das reine Lösungsmittel zur Lösung mit dem niedrigeren Dampfdruck hinzudestilliert. Den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung gewinnen wir durch folgende Betrachtung: Wir verdünnen eine Lösung auf zwei isothermen reversiblen Wegen und setzen die dabei gewonnenen Arbeiten gleich.

1. Weg. Die Lösung stehe im Gleichgewicht mit dem reinen Lösungsmittel und sei durch eine semipermeable Wand von derselben getrennt, ausserdem stehe sie unter dem Druck ihres eigenen Dampfes. Dann muss das Lösungsmittel unter einem Zug von der Grösse  $\pi$  stehen. Wir verdünnen sie jetzt durch Heben des Stempels um  $d v$ , dann gewinnen wir die Arbeit

$$A_1 = \pi \cdot d v ;$$

wobei  $d v$  das Volumen von  $d x$  Molen reinen Lösungsmittels ist.

2. Weg. Wir verdampfen  $d x$  Mole reinen Lösungsmittels bezw. Druck  $p$ , bringen den Dampf auf den Gleichgewichtsdruck  $p'$  der Lösung und kondensieren, dabei ist die gewonnene Arbeit

$$A_2 = d x R T + d x R T \ln \frac{p}{p'} - d x R T$$



Es ist also nach dem II. Hauptsatz

$$d v = d x R T \ln \frac{p}{p'}, \quad \text{Nun ist}$$

$$d x = \frac{d v \cdot s}{M}$$

wobei die Flüssigkeit als inkompressibel angenommen ist  
(s = spezifisches, M = Molekulargewicht), also

$$(64) \quad = \frac{R T s}{M} h \frac{p}{p'} \ln \frac{p}{p'} = \frac{M}{R T s}$$

Für verdünnte Lösungen ist  $p-p'$  sehr klein und man kann setzen  
d.h. die relative Dampfdruckerniedrigung  $\frac{p-p'}{p}$  ist propor-  
tional des osmotischen Druck.

Dasselbe Ergebnis kann man auch auf  
folgende Weise erhalten: In einer se-  
mipermeablen Zelle, die im reinen Lö-  
sungsmittel steht, steigt die Lösung  
bis der hydrostatische Druck gleich  
dem osmotischen Druck wird. Dann  
muss auch der Dampf der Lösung im  
Steigrohr, also in der Höhe h, im Gleichgewicht mit dem Dampf  
des Lösungsmittels in gleicher Höhe stehen, also der Dampf-  
druck der Lösung um das Gewicht einer Dampfsäule von der Höhe  
h erniedrigt sein. Es ist somit:

$$= h \cdot s' \quad (s' = \text{spez. Gewicht der Lösung})$$

$$p - p' = h \cdot \quad ( = \text{spez. Gewicht des Dampfes})$$

und

$$p - p' = \frac{\quad}{s'}$$

Nun ist

$$= \frac{M}{R T} = \frac{M}{R T} p, \quad \text{also}$$

$$p - p' = \frac{M}{R T s'} \cdot p \quad \text{oder}$$

$$(64b) \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{M}{R T s'}$$



Bei dieser Ableitung tritt an Stelle der Dichte  $s$  des reinen Lösungsmittels bei der ersten Formel (64a) die Dichte der Lösung  $s'$  auf. Dies liegt daran, dass bei dieser Betrachtung die Lösung an der semipermeablen Membran unter dem Druck der im Steigrohr befindlichen Flüssigkeit steht, wodurch der osmotische Druck beeinflusst wird. Eine genaue Berücksichtigung dieses Umstandes ergibt wieder die Formel (64a). Bei verdünnten Lösungen kann man übrigens die Dichte von ~~der~~ Lösung und Lösungsmittel gleich setzen.

-----















Luftkammer: Vorrat  $V$  konstant  
 Vorrat, damit keine Verdrängung  
 durch Luft nicht möglich  
 d.h. für bei kleinen H. Konstant  
 Vorrat in Luftkammer  
 [OH] bei Druck  $P$  in Luftkammer

Luftkammer:  $[Ag]$   $[Cl]$   $[AgCl]$   
 $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$   
 $K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$   
 $K = 1,56 \cdot 10^{-10}$   
 $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K \cdot [AgCl]}$   
 $[Ag^+] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \cdot 100}$   
 $[Ag^+] = 1,25 \cdot 10^{-5}$   
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$   
 $AgCl + K^+ = Ag^+$   
 Druck  $H_2O$  in Luftkammer  
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$

Luftkammer, die Luftkammer  
 Vorrat, Vorrat  $V$  konstant  
 Vorrat, Vorrat  $V$  konstant  
 Vorrat, Vorrat  $V$  konstant  
 Vorrat, Vorrat  $V$  konstant  
 Vorrat, Vorrat  $V$  konstant

$K = konst = K^2$  mit  $[AgCl] = [Ag^+][Cl^-]$   
 $K = 1,56 \cdot 10^{-10}$   
 $[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K \cdot [AgCl]}$   
 $[Ag^+] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10} \cdot 100}$   
 $[Ag^+] = 1,25 \cdot 10^{-5}$   
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$   
 $AgCl + K^+ = Ag^+$   
 Druck  $H_2O$  in Luftkammer  
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$

Luftkammer:  $K = konst \frac{C_1 C_2}{C^2}$   
 $C = 4,7 \cdot 10^{-10}$  el-st.cgs  
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$   
 $AgCl + K^+ = Ag^+$   
 Druck  $H_2O$  in Luftkammer  
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$

Vorrat  $C = \frac{C_1 C_2}{C}$ ,  $C \cdot C = C$   
 Vorrat  $C = \frac{C_1 C_2}{C}$ ,  $C \cdot C = C$

Luftkammer:  $K = konst \frac{C_1 C_2}{C^2}$   
 $C = 4,7 \cdot 10^{-10}$  el-st.cgs  
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$   
 $AgCl + K^+ = Ag^+$   
 Druck  $H_2O$  in Luftkammer  
 Vorrat  $K \cdot [AgCl] = [Ag^+]^2$

Vorrat  $C = \frac{C_1 C_2}{C}$ ,  $C \cdot C = C$   
 Vorrat  $C = \frac{C_1 C_2}{C}$ ,  $C \cdot C = C$









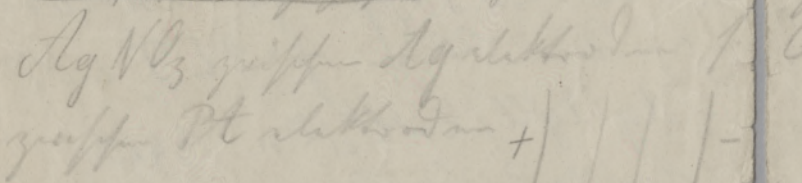


Luftkapazität:  $\Delta_{\infty} = F(u+v) = u+v$  f.6 {

M 4

Bestimmung d. Koeff. Diffusion, Luftkapazität, Luftkapazitätskoeffizienten  
 HCl und NaOH: zu unvollst. Absorption weil [H<sup>+</sup>] im Wasser, dann zu unvollst. [OH<sup>-</sup>]  
 zu unvollst., Koeffizienten d. Membran. Gesetz für Diffusion

Überführungszustand: Zustand der Konzentrationsänderung in d. Elektrolyten



Oben	Ag <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ag
Zun.	$\frac{u}{u+v}$	$\frac{v}{u+v}$	0

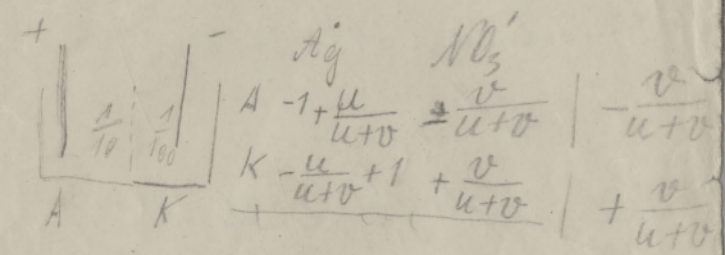
Luftkapazität  
 3/2 Ag (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> über  
 f.6 f.6 f.6 f.6 f.6  
 f.6 f.6 f.6 f.6 f.6  
 f.6 f.6 f.6 f.6 f.6

Oben	$-\frac{v}{u+v}$	0	$-\frac{u}{u+v}$
Zun.	0	$+\frac{v}{u+v}$	$+\frac{v}{u+v}$

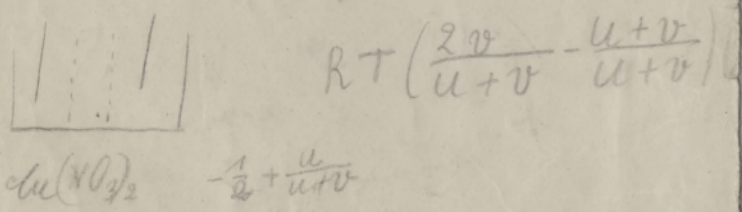
NO<sub>3</sub>

Luftkapazität, durch Zickzackgesetz

Annahmestadium: Zn/ZnSO<sub>4</sub> Ag/CuSO<sub>4</sub> Ag



$$2 \frac{v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$



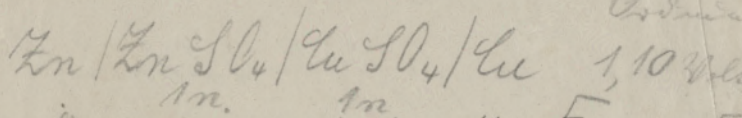
$$\ln \frac{c_1}{c_2} = RT \frac{v-u}{u+v} \ln \frac{c_1}{c_2} = -RT \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

$\frac{\Delta}{\Delta_{\infty}} = \alpha, \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K, \alpha \neq 1, \frac{c}{1-\alpha} = K, 1-\alpha = \frac{c}{K}$   
 $\frac{\Delta_{\infty} - \Delta}{\Delta_{\infty}}$

im Mittel  $1-\alpha \sim \sqrt{c}$



Elektronenwertige Zellen (Gleichstrom) Anz. an (Lithium oder  
 Ordnung keine EMK (für gleiche Stoffe) Dagegen 2 L. 1. 1. 1.



Klemmenspannung  $\mathcal{E} = \frac{E}{w_a + w_i}$ ,  $E = \mathcal{F}w_a + \mathcal{F}w_i = E_a + E_i$ ,  $E_a \text{ d.h. } \mathcal{E} = E$  falls  $w_a = w_i$

Konzentration: Zn geht in Lösung Cu scheidet sich ab, falls Konzentrationsänderung ist  
 größer als EMK. Koexistenz CuSO<sub>4</sub> + Zn = Cu + ZnSO<sub>4</sub> d.h. Cu + Zn = Cu + Zn

Maximale Arbeit die gleiche wie auf einem Wege  $A = 2EF$  falls  
 ein Mol ausgeht. Mit einer Zelle: Ag/AgCl/ZnCl<sub>2</sub>/Zn 1,015  
 2Ag + Zn = 2Ag + Zn

Einfachste Zelle durch Kombination  
 Zelle Ag/AgNO<sub>3</sub>/AgNO<sub>3</sub>/Ag  
 Kopf konzentriert 0,1n  
 Fuß abgekippt, in 0,1n Ag in Lösung geht.

Maximale Arbeit für ein Mol  
 Elektrolyse KNO<sub>3</sub> in Lösung

$A = RT \ln \frac{c_1}{c_2} = rEF$ ,  $E = \frac{RT}{rF} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{8,313 \cdot T}{r \cdot 96500} 2,3 \log \frac{c_1}{c_2}$  Volt

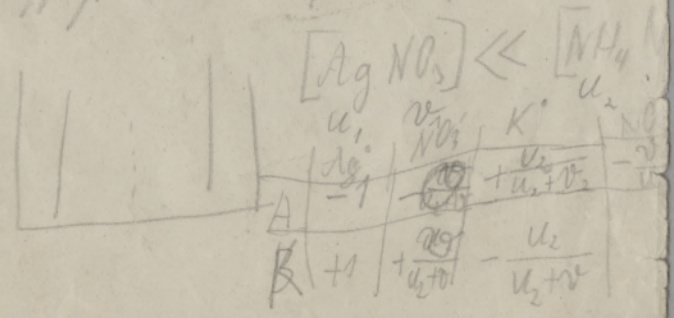
1 Volt = 10<sup>8</sup> dyn c.g.s. 1 Voltmeter = 0,1 c.g.s. 1 Volt-darstellung = 1 Volt = 1 Voltmeter = 10<sup>7</sup> c.g.s.

$R = 8,313 \cdot 10^4 \text{ erg} = 8,313 \text{ Volt-darstellung}$

$E = \frac{1,983 \cdot 10^{-4}}{r} T \log \frac{c_1}{c_2} = \frac{0,058}{r} \log \frac{c_1}{c_2}$  Volt =  $\frac{5,8}{r} \log \frac{c_1}{c_2}$  Millivolt

$\frac{c_1}{c_2} = 5 \log 5 = 0,7, r=2 E = 20$  Millivolt

Stufigkeit Zelle (V. u. u. u.)



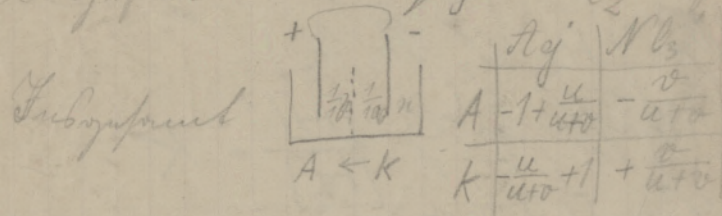
AgNO<sub>3</sub> / Ag / NH<sub>4</sub> / Ag

AgNO<sub>3</sub> / Ag / NH<sub>4</sub> / Ag

AgNO<sub>3</sub> / Ag / NH<sub>4</sub> / Ag



Donng. Element  $E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{c_1}{c_2}$  ... flüssigkeitskette



Zubehörsystem ...  $\frac{v}{u+v}$  Mol Agj +  $\frac{v}{u+v}$  " NO<sub>3</sub>

von dem Donng. Element  $E = \frac{2v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$

$\frac{2 \cdot 68}{44+68} = \frac{136}{112} = 1,214$

$E_{tot} = \frac{A}{vF} = \frac{2v}{u+v} \frac{RT}{vF} \ln \frac{c_1}{c_2}$ ,  $E_K = \frac{RT}{vF} \ln \frac{c_1}{c_2}$

$E_{tot} = E_K + E_F$ ,  $E_F = E_{tot} - E_K = \frac{(2v - 1)RT}{(u+v)vF} \ln \frac{c_1}{c_2} = -\frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{vF} \ln \frac{c_1}{c_2}$

$\frac{1}{2}$  Cu u=44  $\frac{1}{2}$  SO<sub>4</sub> v=68  $\frac{u-v}{u+v} = \frac{-24}{112} = -0,214$

Donng. Lösung ... fällt ...

... Kell ...

Lösungsgleichung  $E = \frac{RT}{vF} \ln \frac{c_1}{c_2}$

... flüssigkeit ...

... Agj + Hgll

$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0}{c_{Agj}}$   $c_{Agj} = \frac{K}{c_{Cu}}$

$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0}{K} c_{Cu}$

... Hg/Hgll/Kell ...  $c' = \sqrt{\frac{mK}{c_m}}$

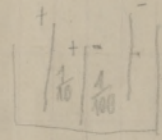
Amalgam Elektroden  $c_0 = konst C'$

$c_0 = \frac{K'}{\sqrt{c_m}}$   $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{RT}{Fm} \ln \frac{c_0}{c}$

$E = \frac{RT}{Fm} \ln \frac{c_1}{c_2}$  m=1

Gordalektroden

... D ...



$\frac{2v}{u+v} = \frac{2 \cdot 68}{44+68} = 1,183 \cdot 0,55 = 0,65065$



Doppelkationen, Dougl. Kation, Gleichgewicht zwischen Red, Oxidation  
Gleichgewichte: Pt befüllt mit Gas (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>)

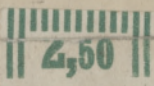
Doppelkationen C<sub>0</sub> ~ [H] im Wertfall. Massensichlg:  $\frac{[H]}{[H_2]} = K$   
Grenze [H] = konst p<sub>H<sub>2</sub></sub> im Gasraum C<sub>0</sub> ~ [H] ~  $\sqrt{K[H_2]} \sim \sqrt{p_{H_2}} = C_0 \sqrt{p_{H_2}}$

$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H]}{C_0} = \frac{0,058}{2} \log \frac{[H]}{C_0 \sqrt{p_{H_2}}}$  Nullpunkt des Potentials  
so festgelegt, dass C<sub>0</sub>' = 1. Potentiahdifferenz zwischen Normal.  
Kalomel- und Normal. Wasserstoffelektrode 0,286 V

Gasdruck  $E_{H_2} = 0,058 \log \frac{p_1}{p_2} = \frac{0,058}{2} \log \frac{p_1}{p_2}$  falls [H] die gleiche

Wasserstoffelektrode:  $4OH \cdot O_2 + 2H_2O, \frac{[OH]^4}{[O_2][H_2O]^2} = K, C_0 \sim [OH] \sim \sqrt[4]{p_{O_2}}$

Druck p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub> für Gasdruck  
 $E_{O_2} = \frac{0,058}{4} \log \frac{p_1}{p_2}$  Luftdruck



Druckelektrode. Prinzip  
Spannungsbauform:  $E = \frac{0,058}{2} \left( \log \frac{[Cu^{2+}]}{C_0^{Cu}} - \log \frac{[Zn^{2+}]}{C_0^{Zn}} \right)$

$E = \frac{0,058}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} + E_0^{Cu} - E_0^{Zn}$   
 $E_0^{Cu} = \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{C_0^{Cu}}, E_0^{Zn} =$

Da Abgleich auf Standardbedingungen, Potentialdiff. gegen Normal.  
Wasserstoffelektrode in 1 M H<sup>+</sup> Lösung derselben Metalle als Normal.  
Potential Spannungsbauform:  $E_{Cu} = 0,34 - 0,058 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]}$

$E_0^{Cu} - E_0^{Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10$  V  
auf Spannung der [Cu<sup>2+</sup>] und [Zn<sup>2+</sup>]

E<sub>pot</sub>, bei geringen KCN Konzentrationen, Zn in Cu-Lösung falls  
Cu<sup>2+</sup> nach, bei [Cu<sup>2+</sup>] so klein, dass E<sub>pot</sub> Potential Zn/Zn<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup>/Cu = 0





$$A = \nu F \mathcal{E}, \mathcal{E} = \frac{A}{\nu F} \quad A = RT \ln K, \mathcal{E} = \frac{RT}{\nu F} \ln K = \frac{0,058}{\nu} \log K$$

$$H_2 + Cl_2 = 2 HCl \quad K = 6 \cdot 10^{-34} \quad \log K = -33,22 \quad (0,48 \text{ 34})$$

$$A = 2 F \mathcal{E}, \text{ weil in Mol } Cl_2 = 2 \text{ Mol } Cl' \quad \frac{\mathcal{E}}{2} = 0,02933,22 = 0,967$$

und " "  $H_2 =$  " "  $H'$

$$\log K = -\frac{44000}{4,571 \cdot 303} - 0,8 = \frac{-31,7}{-0,8} = \frac{-32,5}{-6,9} = \frac{-38,8}{-38,8} \quad K = 3,2 \cdot 10^{-33}$$

$$\mathcal{E} = \frac{0,060 \cdot 38,8}{2} = 1,165 \text{ V}$$

$$\log \frac{0,52}{1750} = \log 6,94 \cdot 10^{-4} = 0,84 - 4 = -3,16$$

$$\text{graphisch } 1,160 \text{ V}$$

$$HCl \text{ in } p_{HCl} = 0,52 \text{ mm} \quad p_{H_2} = 1750 \text{ mm}$$

$$A = RT \ln K + 2 RT \ln \frac{0,52}{1750}$$

$$\mathcal{E} = \frac{A}{2F} = \frac{RT}{2F} (\log K + 2 \log \frac{0,52}{1750})$$

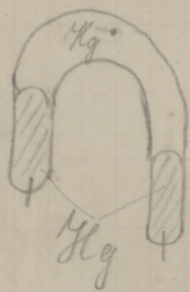
Dualysat Kathode

Druckkathode

$$1 \text{ Voltionenomb} = 10^7 \text{ cgs}$$

$$A = M g h = \mathcal{E} F, \mathcal{E} = \frac{M g h}{F} = \frac{200 \cdot 981 \cdot h \text{ cm}}{10^7 \cdot 96500} \quad h \text{ cm} = 2,04 \cdot 10^{-7} h \text{ cm}$$

$$h = 100 \quad \mathcal{E} = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ V} = 0,02 \text{ Millivolt}$$





Oxydation und Reduktion

Es ist nicht nötig, daß Metall in Form von Ionen übergeht und  
 eingetaucht, es kann abwechselnd in Form von Ionen und in Form  
 von Molekülen übergehen und eingetaucht. z.B.  
 platinische Pt-Kathode in Lösung von  $Fe^{+++}$  und  $Fe^{++}$  (Sulfat, Chlorid, etc.)  
 gegen platin. " " " "  $Sn^{++++}$  und  $Sn^{+++}$  " " " " )  
 Kinetik des Prozents  $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$  und  $Sn^{+++} \rightarrow Sn^{++++}$  ist  
 $Sn^{+++} + 2 Fe^{+++} = Sn^{++++} + 2 Fe^{++}$  kinetisch gelöst

Gleichgewicht  $\frac{[Sn^{+++}][Fe^{+++}]^2}{[Sn^{++++}][Fe^{++}]^2} = K$   $A = RT \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} + RT \ln \frac{[Sn^{+++}]}{[Sn^{++++}]} - RT \ln K$

$A = 2EF$   $E = \frac{A}{2F} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Sn^{++++}]}{[Sn^{+++}]} + konst$

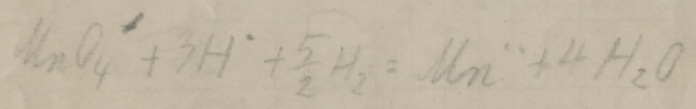
10,00

Konzentration der Elektroden  $\frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$

Beispiel Halbleiter auf Wasser:  
 $Fe^{+++} + H^+ = Fe^{++} + \frac{1}{2} H_2$

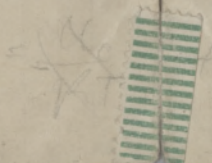
$\frac{[Fe^{+++}][H_2]^{1/2}}{[Fe^{++}][H^+]} = K$   $[H_2] = konst. p_{H_2}$

$\frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{p_{H_2}} + konst$



Ordnung der  
 $PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb \xrightarrow{Ladung} PbSO_4 + PbSO_4 + 2H_2O$   
 bei Entladung  $Pb^{++} \rightarrow Pb$  bei Ladung  $Pb \rightarrow Pb^{++}$  Überspannung

~~$\frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{p_{H_2}} + konst$~~













Löblichheit  $\frac{d\pi}{dT} = \frac{Q}{T(V-v)}$   $V \gg v, \pi = \frac{RT}{v}$

$\frac{d \ln \pi}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$   $\frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q-RT}{RT^2} = \frac{U}{RT^2}$

Diese Lösungen. Verdunst. PV = RT. Oberst. Druck  
 befreit mit Hilfe von Gleichung  $\frac{d \ln \pi}{dT} = \frac{U}{RT^2}$   
 Anwendung auf Stoffe, die in Lösung gehen

Chemische Reaktionen b. ungen. Stoffen, Stoffmengen

$\frac{c_1 c_2}{c_3} = K, \frac{c_1}{c_1'} = k_1, \frac{c_2}{c_2'} = k_2, \frac{c_3}{c_3'} = k_3, \frac{c_1' c_2'}{c_3'} = \frac{k_1 k_2}{k_3} = K'$

$\frac{c_1' c_2'}{c_3'} = K \frac{k_2}{k_1 k_3} = K'$

Kinematik von Mischungen zweier Stoffe a. Benzol

$\frac{c_u}{c_u'} = 0,996$   $c_u = C(1-\alpha), \alpha$  diffuzionskoeffizient

$C_u' = C'(1-\beta), C' = 2C_u' + c_u', c_u' = C'(1 + \frac{2C_u'}{C'})$

$\frac{c_u}{c_u'} = 0,996 = \frac{C(1-\alpha)}{C'(1-\beta)}, \frac{C}{C'} = 0,996 \frac{1-\beta}{1-\alpha}$

J. I. P. 8, 1922, 132  
 " 9, 1922, 259

284/11



$H_2$  in zuffwähligen Metallen fast völlig diffundiert

$$\frac{[H]^2}{[H_2]} = K, [H] = \sqrt{K} \sqrt{[H_2]} = \text{konst} \sqrt{p}$$

$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$  im Gasraum:

$$\frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} = K, [CO_2] = K \frac{[CaCO_3]}{[CaO]}, p_{CO_2} = \text{konst}$$

Valenzk

Körperung  
n Komponenten  $\frac{1}{2}$  Körper

$$F_1(p, T, c_1, c_2, \dots, c_n) = 0$$

$$F_2(p, T, c_1, c_2, \dots, c_n) = 0 \text{ und } c_1 \text{ durch } c_2 \text{ beeinflusst}$$

$$F_2(p, T, c_1, c_2, \dots, c_n) = 0$$

$\frac{1}{2}$  Gl. zwischen  $n+2$  Größen

$\frac{1}{2} = n+2$  univariant

$\frac{1}{2} - 1 = n+2$  bivariant

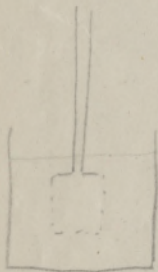
$\frac{1}{2} - 2 = n+2$  trivariant

$$f = \frac{1}{2} - (n+2)$$



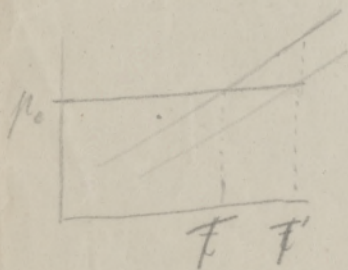
$$\pi d\sigma = RT dx \ln \frac{p}{p'}, M dx = s d\sigma, \frac{dx}{d\sigma} = \frac{s}{M}, \pi = RT \frac{s}{M} \ln \frac{p}{p'}$$

$$\pi = RTc, c = \frac{s}{M} \ln \frac{p}{p'}, \ln \frac{p}{p'} = \frac{p-p'}{p} = \frac{c}{\frac{s}{M}} = \frac{c}{N}$$



$$p-p' = hgs', P = hgs, hg = \frac{P}{s}, p-p' = P \frac{s'}{s}, s' = \frac{M}{\rho} = \frac{M}{RT\rho}$$

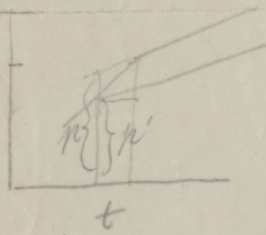
$$P = RTc, p-p' = RTc \frac{M}{RT\rho} \frac{1}{s}, \frac{p-p'}{p} = \frac{c}{\frac{s}{M}} = \frac{c}{N}$$



$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{RT^2}, \frac{dp}{dt} = p \frac{d}{RT^2} = \frac{p-p'}{T-T'}, t = E \frac{m}{M} \quad c = \frac{m}{M} \frac{100}{s}$$

$$\frac{p-p'}{p} = t \frac{d}{RT^2} = \frac{cM}{\rho s}, t = RT^2 \frac{cM}{s d}, \frac{d}{M} = l, \frac{cm}{M} = \frac{c}{s}$$

$$t = RT^2 \frac{m}{M \cdot 100 c} = \frac{RT^2 m}{100 l M} = \frac{0,02 T^2 m}{l M} \quad E = \frac{0,02 T^2}{l}$$



$$\frac{d p_{p'}}{dT} = p \frac{d p}{RT^2}, \frac{d p_p}{dT} = p \frac{d p}{RT^2}$$

$$p-p' = \Delta p_{p'} - \Delta p_p = p \frac{d p - d p'}{RT^2} t = p \frac{Q}{RT^2} t$$

$$\frac{p-p'}{p} = t \frac{Q}{RT^2}, t = \frac{m}{M}, E = \frac{0,02 T^2}{r}$$

offen gehaltenes Gefäß, Unbedingtes Gleichgewicht über festen Körper auf Boden  
 offen und gelöstes Gefäß, Flüssigkeit, Luftdruck = Lösungsdampfdruck

Vibrations

Diffusion, Lösungsdampfdruck, fester Körper, Gefäß

offenes Gefäß im  
 Boden flüssig

Flüssigkeit  $l = 539 \text{ cal} \quad E = \frac{0,02 \cdot 373^2}{539} = 5,12^\circ$

$t = 80 \text{ cal} \quad E = \frac{0,02 \cdot 273^2}{80} = 18,5^\circ$



Op. 77. 0,05 m

Ab. ...

Grav. 0,30 m. 0,6 m

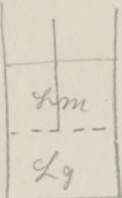
Grav. 10800 (0,1) 0,3

Grav. 4 m. 0,15 m

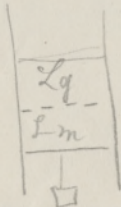
Abgriff. in 0,1 m. 0,2-0,3 m

0,4 m



1)   $\pi dv' = RT dx \ln \frac{\mu}{\mu'}$

$$\frac{dv'}{dx} \quad v' = v'(1+x) = v'(x)$$

2)   $\pi v dx - dx \int \pi dv = \pi v_0 (1 + \kappa \pi) dx - v_0 \kappa dx \frac{\pi^2}{2}$

$$= \pi v_0 dx \left[ 1 + \kappa \pi - \frac{1}{2} \kappa \pi \right] = \pi v_0 dx \left[ 1 + \frac{1}{2} \kappa \pi \right]$$

$$v = v_0 (1 - \kappa \pi), \quad dv = -v_0 \kappa d\pi$$

$$\pi \left( 1 + \frac{1}{2} \kappa \pi \right) = RT \frac{\Delta}{\mu} \ln \frac{\mu}{\mu'}$$

$$\frac{dv}{d\pi} = -v_0 \kappa, \quad \kappa = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{d\pi}, \quad \pi \text{ in } \text{atm} \quad \kappa =$$

3)  $\pi = RT \frac{\Delta}{\mu} \ln \frac{\mu}{\mu'} = RT c, \quad \ln \frac{\mu}{\mu'} = \frac{c}{\frac{\Delta}{\mu}} = \frac{\mu - \mu'}{\mu}$

$$\mu_e - \mu'_e = \frac{\mu_e \mu}{\Delta} c, \quad \mu_g = \mu_e - Kc, \quad P = \mu'_e + \mu_g = \left( \frac{\mu \mu}{\Delta} + K \right) c$$

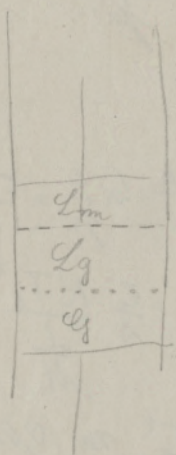
$$\mu'_e = \mu_e \left( 1 - \frac{\mu}{\Delta} c \right), \quad P = \mu_e \left( 1 - \frac{\mu}{\Delta} c + Kc \right), \quad P = \mu_e \text{ falls } \mu_g = \frac{c}{\Delta}$$

$$\mu_g =$$









$$-\pi dv = -\pi v + RT - p dV - RT + (\pi + d\pi)(v - dv)$$

$$-\pi dv = -\pi v + \pi v + v d\pi - \pi dv - V dp \quad pV = \text{konst}$$

$$v d\pi = V dp$$

$$\mu dV + V dp = 0$$

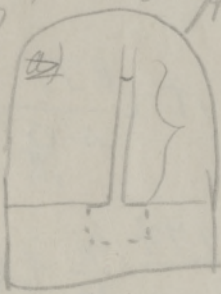
dwang. dlf dp gef.

1) Löslichkeits:  $RT \frac{d \ln \pi}{dT} = \frac{Q + RT}{RT^2} \frac{d \ln RTc}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln c}{dT} = \frac{Q}{RT} + \frac{1}{T}$

2)  $A = RT \ln \frac{v_1}{v_2}$ ,  $U = T \left( \frac{dA}{dT} \right)_{v_1, v_2}$   
 $RT \ln \frac{v_1}{v_2} - U = T \cdot R \ln \frac{v_1}{v_2}, U = 0$

Messwertgleichung  $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}$  wie bei idealen Gasen

3) Dampfdruckmessung

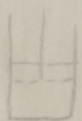


$$p - p' = \rho h g, \quad s = \frac{M}{V} = \frac{M}{RT} p, \quad \pi = h g s \rho$$

$$p - p' = \frac{M}{RT} p \frac{\pi}{s}, \quad \pi = \frac{p - p'}{p} RT \frac{s \rho}{M} \text{ resp } \pi = RT \frac{s \rho}{M} \ln \frac{p}{p'}$$

aus d. Lsg:  $\pi = RTc = \frac{p - p'}{p} \frac{s \rho}{M}, \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{c}{\frac{s \rho}{M}} = \frac{n}{N}$  Rowell

Rowell: 4 Gef.  $\frac{p - p'}{p}$  unabhängig von T (Lsg),  $c$ , unabhängig von Natur des Lösungsmittels,  $\frac{N}{n}$

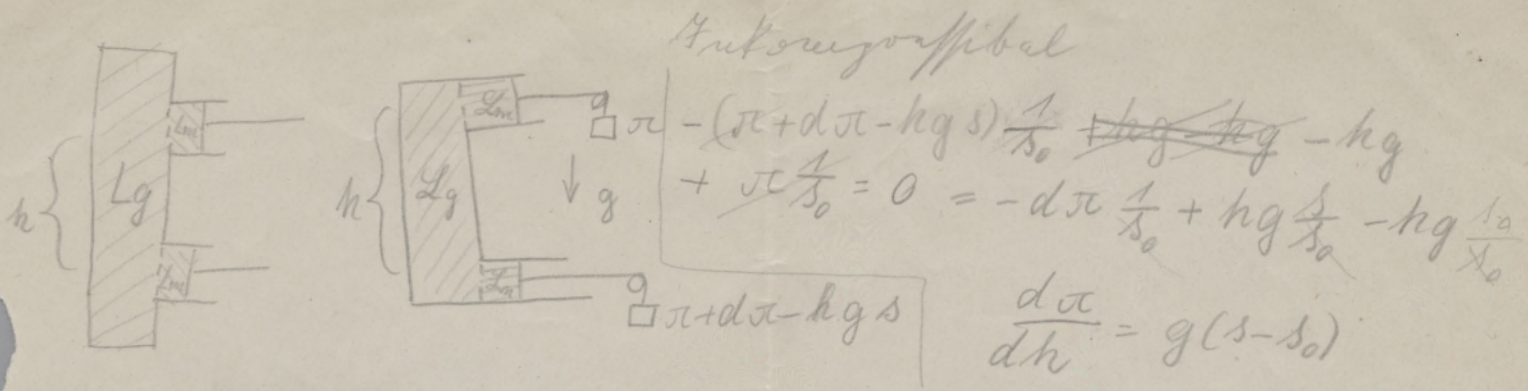


$$\pi dv = RT dx \ln \frac{p}{p'}, \quad \frac{dx}{x} = \frac{s}{M} dv \text{ für verd. Lsg} - s = s_{lg}$$

Für verd. Lsg: Barometerformel  $\pi = RT \frac{s_{lg}}{M} \ln \frac{p}{p'}$

Abw. pro 1% Lsg:  $N = \frac{1000}{18}, n = 1, \quad \frac{p - p'}{p} = \frac{18}{1000} = 1,8\%$





$$\pi = RTc, d\pi = RTdc, RT\Delta c = gh(s - s_0)$$

$$\Delta c = \frac{gh(s - s_0)}{RT} \quad R = 8,316 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot 981 \quad g = \frac{v^2}{r} = \omega^2 r = 4\pi^2 \nu^2 r$$

$\omega = 40 \cdot 100^2 \cdot 10 = 4 \cdot 10^6$

$$\Delta c = \frac{h(s - s_0)}{T} 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}, \quad \Delta c = \frac{gh(s - s_0)}{8,316 \cdot T} 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$$

$$s - s_0 = 10^{-1}, \quad g = 4 \cdot 10^6, \quad h = 10, \quad R = 8 \cdot 10^4, \quad T = 3 \cdot 10^2$$

$$\Delta c = \frac{4 \cdot 10^6}{24 \cdot 10^2} 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}} = \frac{1}{6} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$$

$$s = 1,1 \quad 20\% \quad 1100 \text{ g} : 5 = 220 : 35 = 6,3 \quad 6 \text{ Mol}$$

$\frac{210}{10}$

$$\frac{gh}{RT} = \frac{4 \cdot 10^6 \cdot 10}{8 \cdot 10^4 \cdot 3 \cdot 10^2} = \frac{1}{6} 10^{-2} \quad s - s_0 = \frac{0,1}{6} \text{ c} \quad \Delta c = \frac{10^{-1}}{36} 10^2 \text{ c} + \Delta c = \frac{1}{36} \text{ c} = 0,03 \text{ c}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = 3\%, \text{ bei } 3\% \text{ s-Oberfl. 1l mit 6 Mol wie 12g größer, d.h. } s - s_0 = 0,112$$

$$\text{wie } 12\% \text{ größer, } \frac{\Delta c}{c} = 0,36\% \text{ Oberfl. } 0,36\%$$



H. Foly and G. H. F. Poole

Phil. Mag (6) 39, 372-75, (1920)

F. A. Lindemann and F. W. Aston,

Phil. Mag (6) 37, 523-534, (1919)

2000M alk. 1000M purp  
sp. 110%











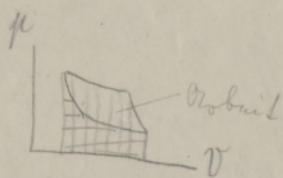
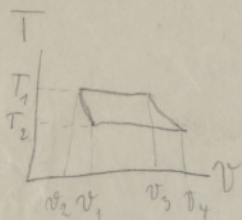
$$-c_{p1} dT - \delta = (\delta - d\delta) + c_{p1} dT$$

$$\frac{d\delta}{dT} = c_{p1} - c_{p2}$$

$$\delta - RT + c_{v1} dT = c_{p1} dT + \delta + d\delta - RT - R dT$$

$$\frac{d\delta}{dT} = c_{v1} + R - c_{p1} = c_{p2} - c_{p1}$$

$\mu$  v Diagramme, Polytropfeld Diagramme für alle...



$$\begin{aligned} -A_1 &= c_v(T_1 - T_2) \\ +A_2 &= RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = Q_1 \\ +A_3 &= c_v(T_1 - T_2) \\ -A_4 &= RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} = Q_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_3}{v_2} \\ Q_1 &= RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \\ Q_2 &= RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3} \\ \frac{A}{Q_1} &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \frac{A}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \\ \frac{Q_1}{Q_2} &= \frac{T_1}{T_2}, \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \end{aligned}$$

vollständ. Zung.

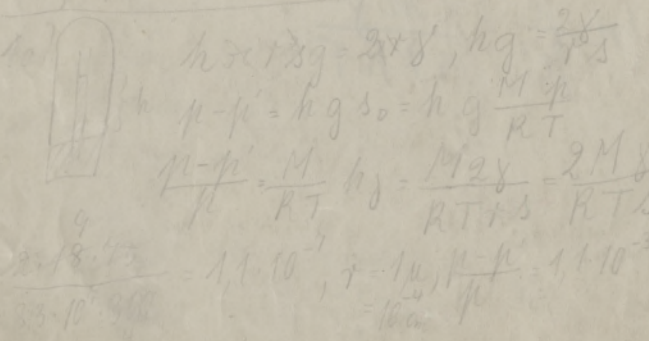
$-c_v dT = \mu dv = \frac{RT}{v} dv$   
 $R dbv + c_p dbT = 0$   
 $v RT^{\gamma} = \text{konst.}$   
 $\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\gamma} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\gamma}$   
 $\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}, \frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$   
 Nichteffekt, Temp. Maß II Ord.  
 Polytrop. Zung.  
 Autropie, Polytropische Prozess.  
 Karbidiff. Dantig.

Thermodynamik (aus der Physik)

$$\mu = \frac{v}{RT}, \text{ f. d. } v = \frac{RT}{p} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

...  
 ...  
 ...

...  
 ...  
 ...



$$\delta d\sigma = dx RT \ln \frac{p'}{p}$$

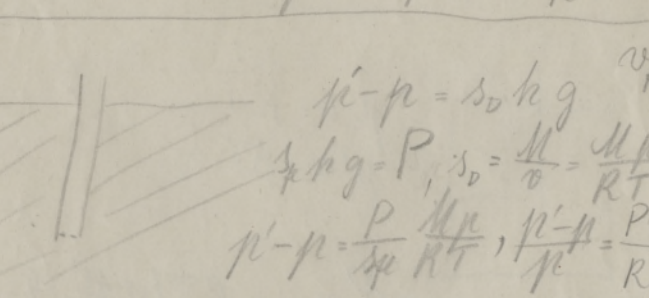
$$\frac{2x + y}{\pi r^2} = \frac{2x}{r}$$

$$d\sigma = 8x r^2 dx$$

$$d\sigma = 4x + 2 dx = \frac{r d\sigma}{2}$$

$$dx = \frac{sd\sigma}{M} = \frac{sr}{M2} d\sigma$$

$$\gamma = \frac{sr}{2M} RT \ln \frac{p'}{p}, \ln \frac{p'}{p} = \frac{p' - p}{p} = \frac{2M \times 1}{RT \times 10^3}$$



$$\frac{2 \cdot 18 \cdot 75}{8,3 \cdot 10^3 \cdot 300 \cdot 1} \cdot \frac{1}{7} \sim \frac{10^{-7}}{7} \quad r = 10^{-4} \quad \frac{p' - p}{p} = 10^{-3}$$



$$\frac{dp(v_g - v_{fl})}{\lambda} = \frac{dT}{T}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_{fl})} = \frac{\lambda \mu}{RT^2}$$

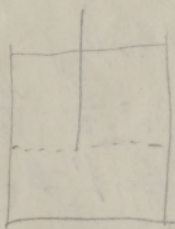
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \quad \ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{konst}$$

$$\frac{\lambda}{T_s} \sim 22, \quad \frac{\lambda}{T_s} = 9,5 \log T_s - 0,007 T_s$$

$$\ln \frac{\mu}{\mu'} = \frac{2M\gamma}{sRT}$$

$$m(2\pi)^2 v^2 \frac{d^2}{2} = kT_s$$

$$v^2 \sim \sqrt{\frac{T_s}{\mu v^2}}$$



$$\mu v = RT$$

$$\mu' v = RT$$

$$-P v_{fl} + RT \ln \frac{\mu'}{\mu} = 0$$

$$\frac{\mu' - \mu}{\mu} = \frac{P v_{fl}}{RT}$$

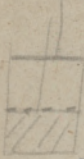
1) Ob. fl.  $\mu$  in Verdampfung

2) 19.  $\frac{d\mu}{dT} = c_{\mu} - c_{\mu'}$  vfl

3) Dampfdruckkurve bei Dampfdruck vfl



Monz. Orbnit. II. Gylfuf: Uranus.



$$RT - P v_{pe} + RT \ln \frac{p'}{p} = RT \ln \frac{p'}{p}$$

inlo ungraffabil, idnahl hof,  $v_{pe} \ll v_g$

~~$$d' + \dots dt = \dots + \dots \frac{dP}{dt} = \dots, \dots \frac{d\sigma}{dt} = \dots$$~~

$$h g s = P, p - p' = h d g = h g \frac{M p}{RT} = \frac{P M p}{s RT}, \frac{p - p'}{p} = \frac{P v_{pe}}{RT}$$

$$\frac{P v_{pe}}{RT} \text{ Haffin } v_{pe} = 0,018, \frac{p' - p}{p} = \frac{0,018 P}{24} = \frac{3}{4} \cdot 10^{-3} P$$

RT p in stuy n 24 d. f. p. adu auf gang  $\frac{1}{1000} = \frac{1}{10^3}$

I. H. p. 17

1) Max. y.

2)  $2x + 8 = 2x + k \cdot 8 \cdot 9 \cdot 8 = 2x + 8 \cdot 72 = 2x + 576$

3)  $2x + 8 = 2x + k \cdot 8 \cdot 9 \cdot 8 = 2x + 576$

4)  $2x + 8 = 2x + k \cdot 8 \cdot 9 \cdot 8 = 2x + 576$

5)  $2x + 8 = 2x + k \cdot 8 \cdot 9 \cdot 8 = 2x + 576$

at 100

$$RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad p'(v - b) = p v d v$$

2)  $\Delta T \cdot \Delta v \cdot d v$

3)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

4)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

5)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

6)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

7)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

8)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

9)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$

10)  $\Delta p \cdot \Delta v \cdot d v$



$$\frac{4\pi}{3} r^3 = V, \quad \frac{4\pi}{3} r^2 = \frac{4\pi}{3} r^2, \quad \sigma = 4\pi r^2$$

Bluffen

$$\gamma = 15,5 \text{ dyn/cm} = 0,044 \text{ gr/cm} \quad \gamma_{\text{Hg}} = 490 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

$$s = 13,6, \quad V = \frac{200}{13,6} = 14,4 \text{ cm}^3 \quad \text{zu } 14,4^{2/3} \text{ cm}^2 \text{ Oberfläche sind } N^{2/3} = (6 \cdot 10^{23})^{2/3} = 7,11 \cdot 10^{22}$$

$$N \text{ Oerster als in } 14,4^{2/3} N^{2/3} = (216 \cdot 6 \cdot 10^{23})^{2/3} = 2,16 \cdot 6^{2/3} \cdot 10^8 = 2,48 \cdot 182 \cdot 10^8 = 5,05 \cdot 10^8 \text{ cm}^2$$

$$A = \gamma \cdot \sigma = 2,48 \cdot 490 \cdot 5,05 \cdot 10^8 = 2,48 \cdot 10^{11} \text{ erg}, \quad 1 \text{ cal} = 4,19 \cdot 10^7 \text{ erg}, \quad A = 5910 \text{ cal}$$

$$\text{Wahl} = 68 \cdot 200 = 13600 \text{ cal} \quad \text{statt } 19820 \text{ cal} \quad N^{2/3} = 8,5 \cdot 10^7$$

$$\left( \gamma \cdot V^{2/3} N^{1/3} = A, \quad \gamma_m N^{1/3}, \quad \frac{d\gamma_m}{dT} = 2,12, \quad \lambda = \gamma_m + T \frac{d\gamma_m}{dT} = \gamma_m + 2,12 T \right) N^{1/3}$$

$$600 \cdot 600^{2/3} \cdot 10^{24} \text{ erg} = \frac{600 \cdot 600^{4/3}}{4,2} \text{ cal} = \frac{\sqrt[3]{600} \cdot 2,4782 \cdot 10^8}{0,9261} = 8,9 \cdot 10^8 = 1200 \text{ cal}$$

$$\gamma \cdot V^{2/3} = 2,12 (T_k - T), \quad T_k \text{ um } 6^\circ \text{ kleiner als bei offener Flüssigkeit}$$

Wahlweise die Bluffenstruktur kleiner

Dampfdruck  $\sigma = p(v_\mu - v_\nu)$   $p(v_\mu - v_\nu)$  kleiner Bluffen  $v_\mu - v_\nu = -0,09 \text{ cm}^3$

$$p(v_\mu - v_\nu) = 9 \cdot 10^{-5} \text{ Lit} = 9 \cdot 10^{-5} \cdot 24 \text{ cal} = 0,0022 \text{ cal} \quad \text{Dampfdruck pro } \gamma \text{ ist } 80$$

$$\sigma + c_\mu dT = \sigma + d\sigma + c_\nu dT \quad \text{für } \sigma = p(v_\mu - v_\nu) \quad c_\mu dT + \sigma - c_\nu dT + \sigma + d\sigma$$

$$d\sigma = (c_\mu - c_\nu) dT, \quad \frac{d\sigma}{dT} = c_\mu - c_\nu \quad \text{y ist mir für } p \text{ nicht } p, \text{ nicht } \sigma \text{ Gruppen}$$

$$\lambda = p(v_\nu - v_\mu) + c_\nu^0 dT = c_\mu dT + \lambda - d\lambda - (p + dp)(v_\nu - dv_\nu - v_\mu + dv_\mu)$$

$$d\lambda = c_\nu^0 dT + R dT - c_\mu dT, \quad \frac{d\lambda}{dT} = c_\nu - c_\mu \quad \text{Nur für idealen Gas!}$$

Wahlweise als...  $\sigma + \lambda$ , ...

Wahlweise...  $p(v_\nu - v_\mu)$  ...

Auswahl...  $\gamma$  ...



2. Künd

2)

Keine Wände, Gasdruckverhältnisse, Gas, die Wände Gas bei geringem  
 Keinem Druck gilt:  $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$ ,  $\alpha = \frac{1}{273}$  (auf  $0^\circ$  bezogen)  
 $p v = \text{konst}$  (T konst),  $p = p_0 (1 + \alpha t)$  ( $v$  konst),  $v = v_0 (1 + \alpha t)$  ( $p$  konst)  
 Gasgesetz gegeben, falls Nullpunkt Temperatur  $T = t + 273$

$p v = p_0 v_0 (1 + \frac{t}{273}) = \frac{p_0 v_0}{273} T$  T = konst T, T absolut  
 keine absolute Nullpunkt würde  $v=0$ , auf  $p=0$ , falls ... Gas

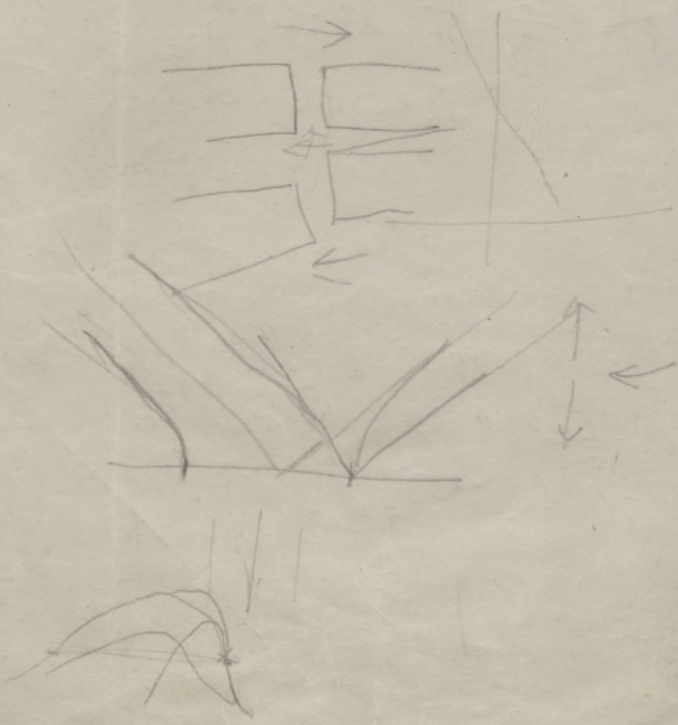
$\rho = \frac{1}{2} \rho_0$ ,  $v = \sqrt{\frac{2}{\rho}}$   $g = 0.02 = 0.02 \sqrt{2} \rho$ ,  $\rho = \frac{1}{2} \rho_0$   
 $g = 0.01 \sqrt{2} \rho_0 = 0.01 \sqrt{2} \rho_0$

$\frac{1}{3} n \frac{c}{2} = \frac{1}{6} n c \text{ cm} = 0.1 \rho_0 c$

1000 Molale  $O_2$  von  $0^\circ$ :

bis 100 m	13-14	1,3%
100-200	81-82	8,2%
200-300	166-167	16,7%
300-400	214-215	21,5%
400-500	202-203	20,3%
600-700	91-92	9,2%
bis 700	76-77	7,6%

$\uparrow$  1 2  
 $\downarrow$  1 1 1 1 1 1 1 1 1 1  
 $C = \frac{1}{3} \frac{p}{\rho} = \frac{3 \cdot 1 \cdot 10^6}{10^{-3}} = 30 \cdot 10^8$   
 $\sqrt{C} = 5.6 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \approx 500-600 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$



$\Delta A = 0$   
 $C_w \quad T_n \rightarrow T_{n+1}, v_n = -v_{n+1}$   
 $C_p \quad A = \rho (v_{n+1} - v_n) = R$



3. Hauptsa

$p v = RT, p = \frac{1}{3} n m c^2, p v = \frac{1}{3} N m c^2 = \frac{1}{3} d m c^2$  Nomenklatur 22,416

$\frac{1}{2} m_1 c^2 = \frac{1}{2} m_2 c^2$  kinet. Energie,  $p_1 = p_2, T_1 = T_2, n_1 = n_2$

Druck  $p = \frac{1}{3} n v^2 = \frac{3 p v}{v^2} = \frac{3 RT}{M} = \frac{3 p c}{v^2} = 158 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{m}{sec}$  O<sub>2</sub> 461  
N<sub>2</sub> 492  
H<sub>2</sub> 1844

Maxwell'scher Geschw.  $dn = n \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc$  (Zählung, vgl. Seite)

1 kg Wärme: Lössel f. Abwärmepfl.

1 g-cal = ~~4,19~~  $4,19 \cdot 10^7$  erg, 1 Nm =  $10^3 \cdot 13,6 \frac{g \cdot cm}{cm^2} = 1,0132 \cdot 10^7$  dyn

$R = 8,316 \cdot 10^7$  erg = 0,08207 Lit Nm = 1985 cal 0,2389  
1<sup>er</sup> Erg =  $0,239 \cdot 10^{-7}$  cal  
1 cal =  $4,186 \cdot 10^7$  erg

Aco

4. Hauptsa

Abwärmepfl.

Wärme f. 1 kg, 1 Nm,  $c_p: \frac{dU}{dv} = 0$  (Zählung)

Wärme  $p(v_2 - v_1) + c_p(T_2 - T_1) = c_v(T_2 - T_1) + p(v_2 - v_1)$

$c_p = c_v + R$

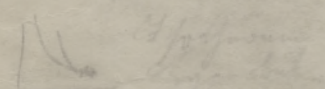
5. Hauptsa

Adiab. Zust.  $p v^k = \text{konst}, p v = -c_v dT, \frac{R}{v} dv = -\frac{c_v}{T} dT, R \ln \frac{v_2}{v_1} = -c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^R = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_v}, \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} = \frac{T_2}{T_1}, k = \frac{c_p}{c_v}, v_2 > v_1, T_2 < T_1$

$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{k-1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^k, \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_2}{T_1}, p_2 < p_1, T_2 < T_1, \frac{k-1}{k} < 1$

$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k, p v^k = \text{konst}, p = \frac{\text{konst}}{v^k}$  k > 1, f. d. k. p. f. d. k. p.



Adiab. Zust.  $p v^k = \text{konst}$ ,  $p v = -c_v dT$ ,  $\frac{R}{v} dv = -\frac{c_v}{T} dT$ ,  $R \ln \frac{v_2}{v_1} = -c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

Adiab. Zust.  $p v^k = \text{konst}$ ,  $p v = -c_v dT$ ,  $\frac{R}{v} dv = -\frac{c_v}{T} dT$ ,  $R \ln \frac{v_2}{v_1} = -c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$







$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \quad \frac{dU}{dT} = c, \quad U = U_1 + \int_{T_1}^{T_2} c dT$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U_1}{RT^2} + \frac{\int_{T_1}^{T_2} c dT}{RT^2}$$

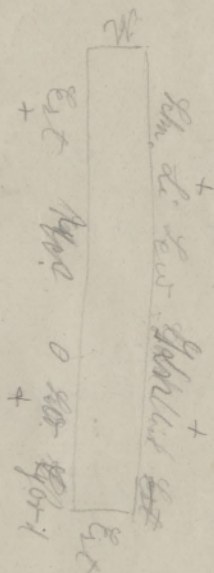
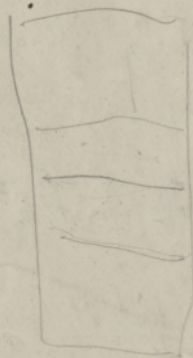
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{U_1}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c dT}{RT^2}$$

C constant  $U = U_1 + cT - cT_1$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{U_1}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{c}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{cT_1}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

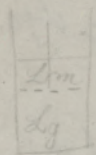
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{U_1 - cT_1}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{c}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ann. N.Y. [4] 43, 238 (1914)  
 Z. phys. Chem. 101, 192 (1923)



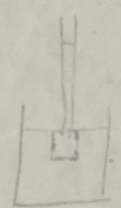


Maxwell'scher Versuch



$dA = \pi dv = RT dx \ln \frac{p}{p'}$ ,  $\ln \frac{p}{p'} = \frac{\pi}{RT} \frac{dv}{dx}$

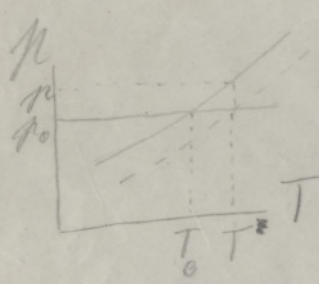
aus Zustandsgleichung:  $dv = \frac{M dx}{s}$ ,  $\frac{dv}{dx} = \frac{M}{s}$ ,  $\ln \frac{p}{p'} = c \frac{M}{s} = \frac{p-p'}{p}$



$p-p' = h \sigma$ ,  $p v = RT$ ,  $v = \frac{RT}{p}$ ,  $\frac{v}{M} = \frac{RT}{M p}$ ,  $\sigma = \frac{M}{v} = \frac{p M}{RT}$   
 $\pi = h s'$ ,  $p-p' = \frac{h M p}{RT}$ ,  $p-p' = \pi \frac{\sigma}{s'} = \frac{\pi M}{s' RT}$   
 $\frac{p-p'}{p} = \frac{\pi M}{RT s'} = c \frac{M}{s'}$

$\int_0^h \sigma dh = \frac{M}{RT} p$ ,  $dp = \sigma dh = \frac{M}{RT} p dh$   
 $p-p' = \int_0^h \sigma dh = \frac{M}{RT} \int_0^h p dh = - \frac{RT}{M} \frac{dp}{p}$ ,  $h = \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p'} = \frac{\pi M}{s'}$

$\ln \frac{p}{p'} = \frac{\pi M}{RT s'}$



$\ln \frac{p}{p_0} = c \frac{M}{s}$ ,  $\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{konst}$ ,  $\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$   
 $\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\lambda}{R} \frac{T_0 - T}{T T_0} = \frac{\lambda}{R} \frac{T - T_0}{T T_0} = \frac{\lambda}{R T_0^2} t = c \frac{M}{s} = \frac{p}{M}$

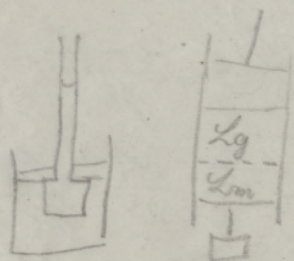
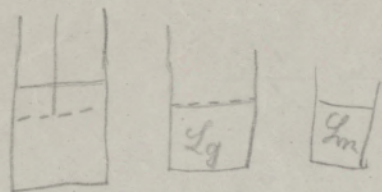
$t = \frac{RT_0^2 M}{\lambda s} c = \frac{RT_0^2}{\frac{\lambda}{M} s} c = \frac{RT_0^2}{l} n = \frac{2 T_0^2}{l} n$  auf  $\frac{0,02 T_0^2}{l} n$ , falls  $n'$

Zust. Molekulargewicht  $M$  in g/mol,  $\lambda$  in g/cm,  $l$  in cm

$n = \frac{m}{M}$ ,  $t = c \frac{m}{M}$ ,  $c = \frac{0,02 T_0^2}{l}$

$\ln p_r - \ln p_0 = c \frac{M}{s}$ ,  $\ln p_i = \ln p_0$ ,  $\ln p_r = \ln p_0 + c \frac{M}{s} = \ln p_0 + \frac{\lambda}{R} \frac{t}{T_0^2}$   
 $\ln p = -\frac{\lambda}{RT} + \text{konst}$ ,  $\ln p_r = -\frac{\lambda}{RT} + c$ ,  $\ln p_0 = -\frac{\lambda}{R T_0} + c$ ,  $\ln p_r = \ln p_0 + \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$





$$dV = \frac{RT}{p}, \quad dV = -\frac{RT}{p^2} dp$$

$$pV = \text{konst} \quad dV = -\frac{V}{p} dp$$

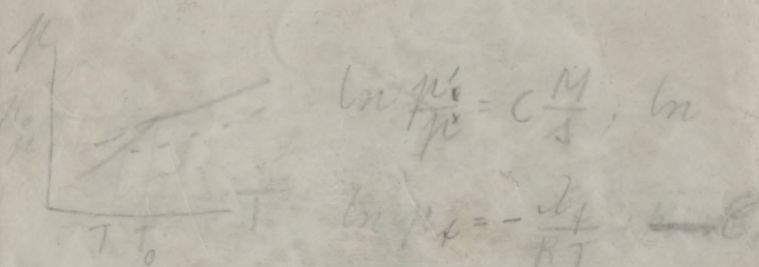
$$RT + V dp - (p - dp)(V + dV)$$

$$\pi dv = -\pi v + pV + p dV - RT + (p - dp)(v + dv)$$

$$\pi dv = v dp + v d\pi + \pi dv, \quad V dp = v d\pi$$

$$d\pi = \frac{v}{V} dp = k dp, \quad \pi = k p = \frac{v}{V} \frac{RT}{v} = \frac{RT}{V}$$

$$\ln p_i' = \ln p_+ , \quad \ln p_{ii} - \ln p_i' = c \frac{M}{S} = \ln p_{ii} - \ln p_+$$



$$\ln \frac{p_i'}{p} = c \frac{M}{S}, \quad \ln$$

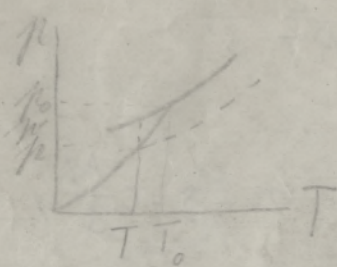
$$\ln p_+ = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

$$\ln p_{ii} = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

$$\ln \frac{p_{ii}}{p_+} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{konst} = \frac{C}{RT}$$

$$C = +\frac{C}{RT_0} + \text{konst}, \quad \text{konst} = -\frac{C}{RT_0}$$

$$\ln \frac{p_i'}{p} = \ln \frac{p_{ii}}{p_+} = \frac{C}{RT_0} = c \frac{M}{S}, \quad t$$



$$\ln \frac{p_{ii}}{p} = 0$$

$$\frac{p_{ii}}{p} = \frac{C}{RT_0} - \frac{C}{RT} = \frac{C}{R} \frac{T_0 - T}{TT_0} = \frac{Ct}{RT_0^2}$$

$$\frac{RT_0^2}{C} \frac{C}{S} = En$$



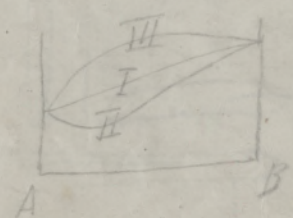
Max. Dampfung bei ...  
 ... Dampfung ...

100g  
 200 580  
 2 4 1  
 6

$A - U = T \frac{dA}{dT}$   $A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$   $\frac{dA}{dT} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$U = A - T \frac{dA}{dT}$   $U = 0$  (wegen  $U = A - T \frac{dA}{dT}$   $A = \text{konst. } T$ )

Stoff, Lösung, ...  
 ... 2. Stufe ...  
 ... 3. Stufe ...

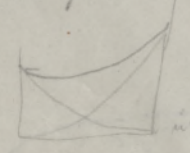


Allgemeine ...  
 1) ...  
 2) ...

Max Dampf. Min ... 90% ... 4% ...  
 Min " " " " " " " " " " " "

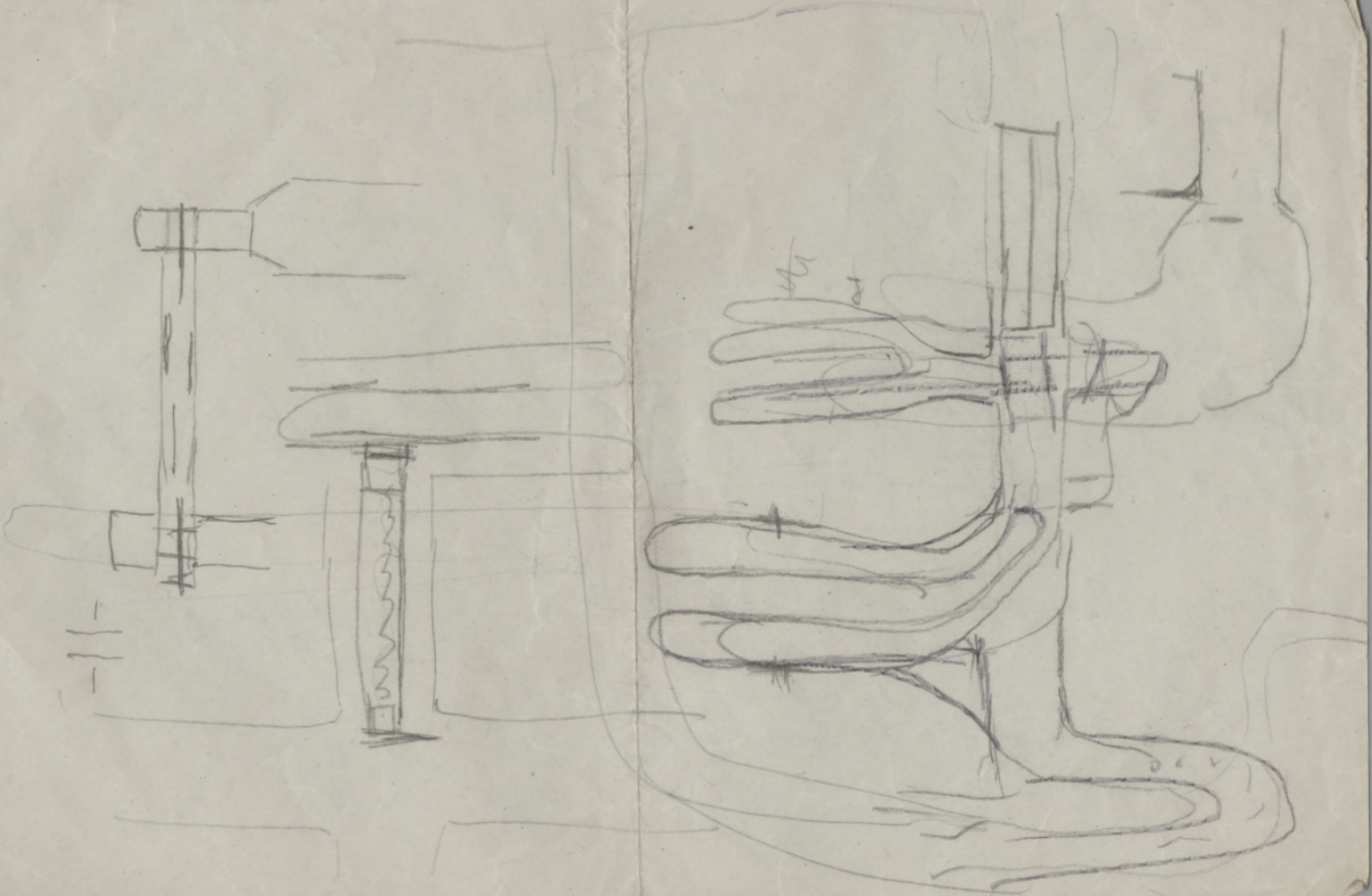
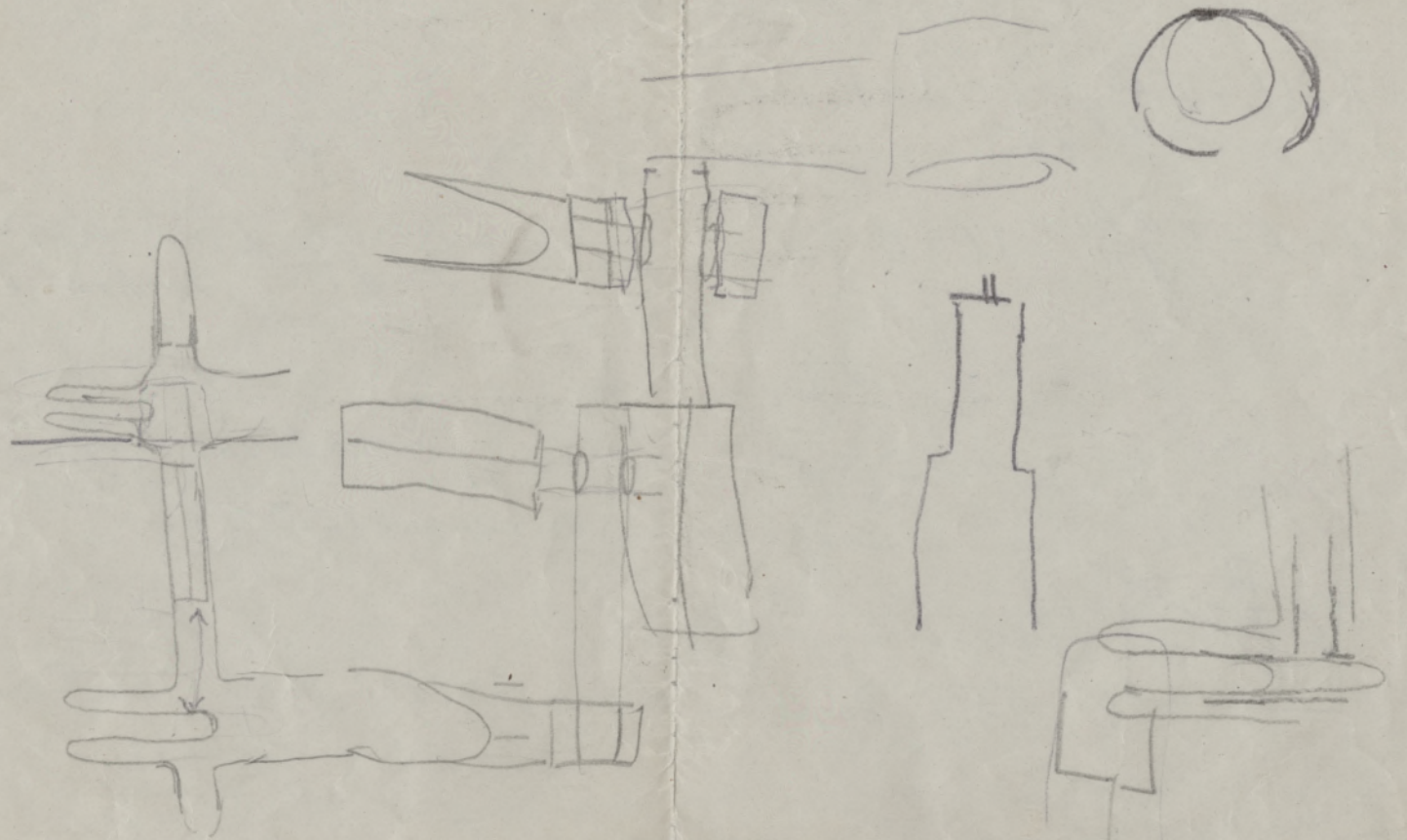
Max: ...  
 Min: ...  
 ...  
 ...  
 ...

Dampf. ...  
 $x_1 \frac{dp_1}{dx_1} = x_2 \frac{dp_2}{dx_2}$  oder  $x_1 \frac{dp_1}{dx_1} + x_2 \frac{dp_2}{dx_2} = 0$



$\frac{x_2}{p_1} \frac{dp_1}{dx_1} = \frac{x_2}{p_2} \frac{dp_2}{dx_2}$   $\frac{dp_1}{dx_1} = \frac{x_2}{x_1} \frac{p_1}{p_2}$







$$A = RT \ln \frac{p_A^{\circ} p_B^{\circ}}{p_{AB}^{\circ}} - RT \ln \frac{p_A p_B}{p_{AB}} - RT$$

$$\frac{p_A \cdot p_B}{p_{AB}} = K_p, \quad p_A^{\circ} = p_B^{\circ} = p_{AB}^{\circ} = 1, \quad A = -RT \ln K_p - RT$$

$$A = -4,57 \cdot T \log K_p - 1,985 T \text{ cal}$$

Abflussdruck  $T = 1000^{\circ}$   $K_p = 10^{-20} = \frac{p_{O_2} p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2}$ ,  $p_{O_2} \sim 10^{-4}$ ,  $p_{H_2} \sim 2 \cdot 10^{-7}$

$$A_{1000} = -4,57 \cdot 1000 \cdot 20 - 1,985 \cdot 1000 = -91,4 \cdot 1000 \sim 90000 \text{ cal}$$

bei  $100^{\circ}$   $T = 373$ ,  $p_{O_2} \sim 10^{-20}$   $K_p \sim 10^{-60}$   $A \sim 3 \text{ mol pro Gramm}$

$$\mu = \frac{RT}{v}, \quad A = RT \ln \frac{v_{AB}^{\circ}}{v_A^{\circ} v_B^{\circ}} - RT \ln \frac{v_{AB}}{v_A v_B} - RT$$

$$K_v = \frac{v_A v_B}{v_{AB}}, \quad A = RT \ln K_v - RT, \quad K_c = \frac{c_A c_B}{c_{AB}}, \quad A = -RT \ln K_c - RT$$

Allgemein  $\nu_1 A + \nu_2 B + \dots = \nu_1' A' + \nu_2' B' + \dots$   $K_c = \frac{[A]^{\nu_1} [B]^{\nu_2}}{[A']^{\nu_1'} [B']^{\nu_2'}}$

$$A = -RT \ln K_c - \nu RT, \quad \nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots - \nu_1' - \nu_2' - \dots$$

Dissoziationsgrad  $\alpha$ ,  $\frac{p_{H_2}^2}{p_{H_2O}} = K$ ,  $P = p_{H_2} + p_{H_2O}$ , 

mit 1 mol $H_2$	
1	2d
1/2	1-d

$$p_{H_2} = \frac{2\alpha P}{1+\alpha}, \quad p_{H_2O} = \frac{1-\alpha P}{1+\alpha}, \quad \frac{4\alpha^2(1+\alpha)P^2}{(1+\alpha)^2(1-\alpha)P} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P = K$$

Bei Geföpfung und Druck zu Diffy zurück



$$A + dA - A + dA = dA$$

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}, Q = A - U, U \text{ für } \text{Zugabe von } (A - U + Q)$$

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T} = \frac{A - U}{T}, A = -RT \ln K_c \rightarrow RT$$

$$\frac{dA}{dT} = -R \ln K_c - RT \frac{d \ln K_c}{dT} - RT = -R \ln K_c - RT - \frac{U}{T}$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}, p = RTc, K_p = \frac{p_A p_B}{p_{AB}} = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} RT = K_c (RT)^2$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^2}, \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - 2 \frac{d \ln RT}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{2}{T}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{U}{RT^2} + \frac{2}{T} = \frac{U + 2RT}{RT^2} = \frac{Q_p}{RT^2}, U = Q_p$$

Integration, Konstanten (spez. Konst.)  
 Differential  $\frac{dA}{dT} = 0$   
 Reaktionsgruppe. Explosion; Ladung

49. Die Muffingzeit von Eisen, keine Muffingzeit  
 von Kobalt, Mang. Oxyd.  
 $C_2, CH_3OH$  flüch. Stoffe



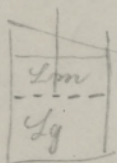
$$-dp = \rho g dh, s' = \frac{M}{V}, V = \frac{RT}{p}, s' = \frac{M}{RT} p,$$



$$\pi = h s_{eg} g$$

$$-dp = \frac{M}{RT} p dh, \frac{d \ln p}{dh} = -\frac{M}{RT}, \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{M}{RT} (h_2 - h_1)$$

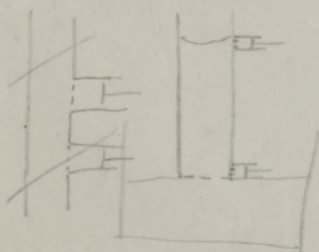
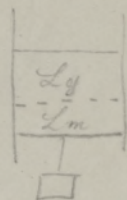
$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{M}{RT} h = \frac{M}{RT} \frac{\pi}{s_{eg}}, \pi = RT \frac{s_{eg}}{M} \ln \frac{p}{p'}$$



$$\pi dv = RT dx \ln \frac{p}{p'}, \pi = RT \frac{dx}{dv} \ln \frac{p}{p'}$$

$$dv = dx \frac{M}{s_{im}}, \frac{dx}{dv} = \frac{s_{im}}{M}$$

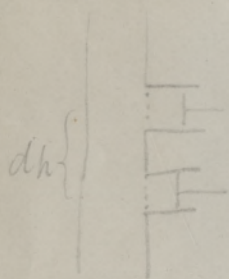
falls keine Doubrücklinie



$$\pi_0 dv_0 = \pi_u dv_u + s_{im} h dv_0$$

$$\pi_0 dv_0 = s_{im} h dv_0$$

$$\pi_u = s_{eg} g h$$



$$s_{im} dv_0 g dh = d\pi dv_0$$

$$\pi_0 = s_{im} g h$$

$$\pi = ($$



Flüssigkeit

Gas:  $p v = RT$ ,  $p = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2$ , Maxwell, freie Wegl., Mol. =  $\frac{1}{2} R$

$\frac{1}{2} M \bar{c}^2 = \frac{3}{2} RT$ ,  $c_v = \frac{3}{2} R$ , 1. Z.  $c_p - c_v = R$ ,  $c_p = n \frac{1}{2} R$

adiab.  $p dv = -c_v dT = -\frac{R}{\gamma} dv$ ,  $v^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} T = \text{konst}$

$(p + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$ , Van der Waals,  $\Delta T = \frac{2a}{c_p + R} \Delta p$ , Koil.  $\ln$

$v_k = 3b$   
 $p_k = \frac{2a}{27b^2}$   
 $T_k = \frac{8a}{27Rb}$

Spez. Diebromass.  $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$

$n = 2$  d.  $c_v = 3R$ ,  $v = v(T) = v(T_k)$

Flüss.  $\frac{d(\delta v^2)}{dT} = -2,12$

Mischung

Spez.  $\frac{d\delta}{dT} = c_p - c_v$ ,  $\delta = 3 + 2$ ,  $\frac{d\delta}{dT} = c_p - c_v$

2. Z.  $\gamma$

Mix. Arbeit. 1)  $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p v_1 - p v_2}{RT}$ ,  $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2M}{RT} \ln \frac{1}{\gamma}$

Lösungstherm.  $\Delta H_{\text{Lös}}$

$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$ ,  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ ,  $A = Q_1 - Q_2$  Mischung,  $\ln$ , Mol.  $\gamma$ ,  $\ln$

adiab.  $\frac{dp}{p} (\gamma_1 v_1 - \gamma_2 v_2) = \frac{dT}{T}$ ,  $\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T(\gamma_1 v_1 - \gamma_2 v_2)}$ ,  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{RT^2}$ , Mol.  $\gamma$

Mischung

Mix.  $p = p_1 + p_2 + \dots$   $A = RT \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + RT \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}$

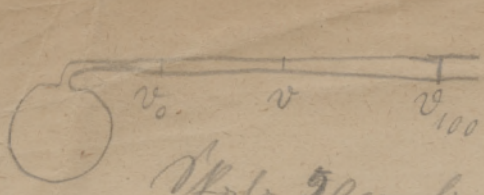
Mischungsgleichung:  $\frac{d p_{\text{Ges}}}{dt} = k_1 p_{\text{Ges}} c_1 - \frac{d p_{\text{Ges}}}{dt} = k_2 p_{\text{Ges}} c_2$ ,  $\frac{k_1}{k_2} = k$

$A = -RT + RT + RT = RT$ ,  $RT \ln \frac{p_{AB}}{p_A p_B} + RT + RT \ln \frac{p'_A}{p_A} + RT \ln \frac{p'_B}{p_B} = RT$



$$\frac{v_{100} - v_0}{100} \quad t = \frac{v - v_0}{v_{100} - v_0} \cdot 100$$

$$t = 1 \text{ mm}$$



$$v = \pi r^2 \eta = 3,14 \cdot 0,01 = 0,0314 \frac{\text{cm}}{\text{cm}}$$

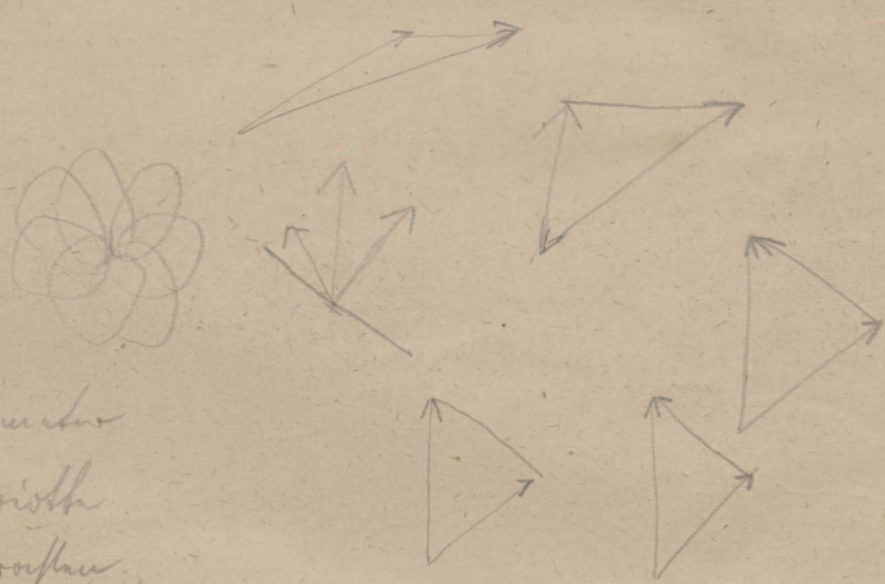
$$r = 2 \text{ mm} \quad v = 0,1256 \frac{\text{cm}}{\text{cm}}$$

Wahl 20 cm lang,  $v_{100} - v_0 = 6,28 \text{ cm}$   $\frac{v_{100}}{v_0} = \frac{273}{273}$ ,  $\frac{v_{100} - v_0}{v_0} = \frac{100}{273}$

$$v_0 = \frac{273}{100} 6,28 \text{ cm} = 17,14 \text{ cm}$$

$$v - v_0 = t \frac{v_{100} - v_0}{100}$$

$$uV = mc^2 \quad s = \frac{4u}{3T}, \quad sV = \frac{4}{3} \frac{mc^2}{T}$$



- 1) Goldfornometer
- 2) Langmuir-Microth
- 3) Molekularoptik
- 4) ~~Früh-Konferenz~~ Lyffere
- 5) ~~Winkelabhängige~~ Winkeländerung
- 6) Früh-Konferenz

$$R = \frac{2mc^2}{\gamma^3}$$

$$\left| \frac{e}{r} - \frac{e}{r+dr} \right| = \frac{e}{r^2} \left( 1 - \frac{1}{1+\frac{dr}{r}} \right) = \frac{2e dr}{r^3} = \frac{2me}{r^3}$$

$$d = \frac{2me}{r} \left( \frac{1}{r^3} - \frac{1}{(r+dr)^3} \right) = \frac{2me}{r^3} \left( 1 - \frac{1}{1+\frac{3dr}{r}} \right) = \frac{6m_1 m_2}{r^4}$$

$$d = \frac{d\psi}{dt} \quad \frac{d \frac{1}{r^3}}{dt} = -\frac{3}{r^4} \quad \psi = \frac{2m_1 m_2}{r^3} = \frac{2 \cdot 10^{-36}}{R^3 \cdot 10^{-24}} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{R^3} \quad R=10 \quad \psi = 2 \cdot 10^{-15}$$

$$k = \frac{R}{N} = \frac{83 \cdot 10^{17}}{6 \cdot 10^{23}} = 14 \cdot 10^{-16} \quad T = 300, \quad kT = 4 \cdot 10^{-14} \text{ eV} \quad \frac{N}{kT} = 5 \cdot 10^2 \quad r = 3 \cdot 10^6$$







$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta}{RT^2}, \ln p = -\frac{\Delta}{RT} + \text{konst}$$

$$\ln p_1 = -\frac{\Delta_1}{RT} + C_1, \ln p_2 = -\frac{\Delta_2}{RT} + C_2, \ln p_3 = -\frac{\Delta_3}{RT} + C_3$$

$$A = 2RT + RT \ln \frac{p_1}{p'_1} + RT \ln \frac{p_2}{p'_2} - 2RT + RT + RT \ln \frac{p_3}{p'_3} - RT$$

$$A = RT \ln p_1 + RT \ln p_2 - RT \ln p_3 - RT \ln \frac{p'_1 p'_2}{p'_3}$$

$$A = -\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 + (C_1 + C_2 - C_3)RT - RT \ln K_p$$

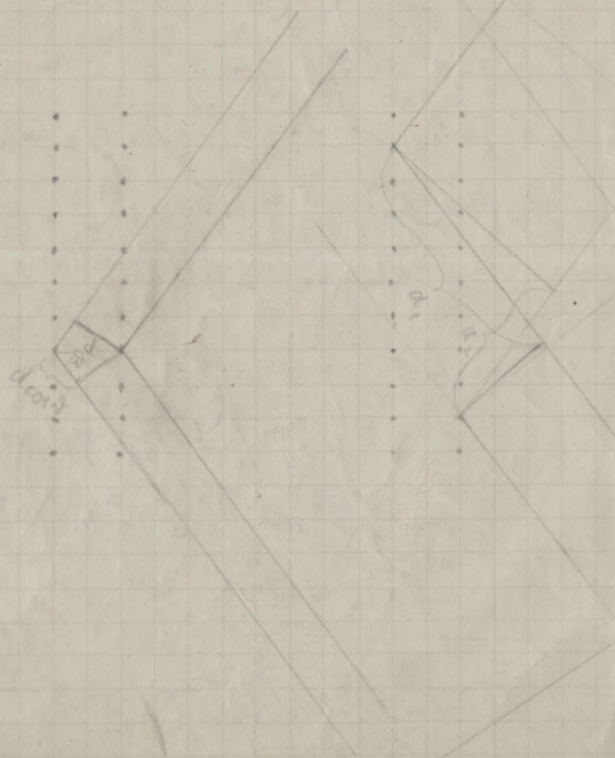
$$A_m = W_0 - T \int_0^T \frac{C_p dT}{T^2} dT + \frac{C_p T}{T}$$







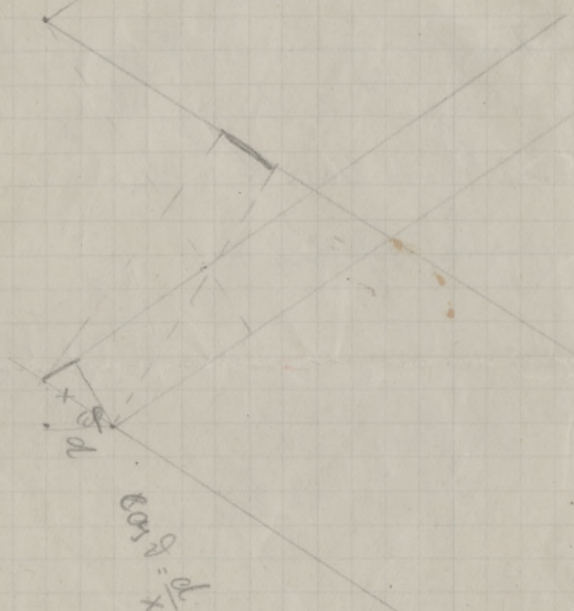
$$n\lambda = 2d \cos \theta$$



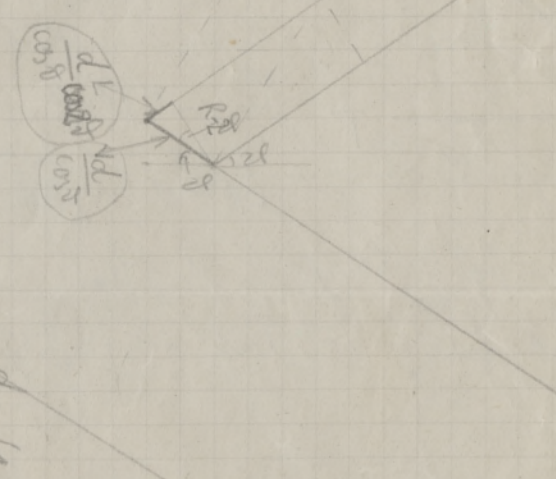
$$t_1 = \frac{d_1}{c}, t_2 = \frac{d_2}{c}, t_1 - t_2 = \frac{d_1 - d_2}{c}$$

$$d_1 - d_2 = n\lambda$$

After 18 months  
 completed by 18th



$$\frac{d}{\cos \theta} (1 + \cos 2\theta) = n\lambda = \frac{d}{\cos \theta} (1 + 2\cos^2 \theta - 1) = 2d \cos \theta$$













4. Mischung

Repetition von der Maxwell'schen Gleichung, die Zustand mit  
 bei bestimmter Temperatur und Druck werden alle Mischungen gleich  
 $v = v(a, b, R), p = p(a, b, R), T = T(a, b, R)$   
 in umgekehrter Richtung:  $a = a(v, p, T), b = b(v, p, T), R = R(v, p, T)$   
 für gegebenes  $v, p, T$ :  $f(v, p, T) = 0$   
 in umgekehrter Richtung.

Lawo'sche Mischungsgesetze, nach Gay-Lussac von idealen  
 Gasen. 

--	--

 Gas gleich, vermischt nicht. Gas  
 ungleich, bleiben Teil  $p$  abzufallen ungeändert, aber  
 Mischung. Dünne Gasportionen  $p$  zusammen mischen  
 inoffenbar, Druck steigt, weil Gas in einem Gas  
 mischt keine physische Arbeit leistet, also ist es als allein gegeben  
 Druck  $n_1, v_1, n_2, v_2$  Druck  $p = \frac{n_1 RT}{v} = \frac{n_2 RT}{v}$

oder  $p_1 = \frac{n_1 RT}{v_1 + v_2}, p_2 = \frac{n_2 RT}{v_1 + v_2}, p_1 + p_2 = \frac{(n_1 + n_2) RT}{v_1 + v_2}$  hier Mischung  $p_1 + p_2 = p$   
 hier ist  $p v_1 = n_1 RT, p v_2 = n_2 RT, p(v_1 + v_2) = (n_1 + n_2) RT$  Dalton'sche

Man könnte denken Teilchen mischen, je kleiner  
 System jezt, beim Mischen stellt in Lösung ganz kleinen Teilchen  
 abgeben, aber...

Abgeben geht auf für gegebenes Volumen, z. B. Wasser  
 Dampf von Zimmertemperatur Druck etwa 20 mm. Dampf ist  
 Wasserstoff gegeben, das Luft von 760 mm aufsteigt, je  
 steigt Druck mit 760 mm. Dampf bei 760 mm. Kondensiert

2) Molal. Druck Dampfs Wasser der Molalität auf die  
 Abwand. In einem Gemisch Wasser und Alkohol per se, das  
 je alle die anderen mischt die Wasser.

Zustand  $p = p(v, T)$  auf für gegebenes  $v, T$ ,  $p = p(v, T)$   
 Lösung  $p = p(v, T), dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$   
 $dv$  und  $dT$  beliebig,  $dp$  beliebig, keine Diff. 7  
 Ableiten wie aber  $dv$  und  $dT$  so, dass  $dp$  Null wird,  
 so wird  $\frac{dv}{dT}$  bestimmt. Dann mischen wir über  $dT$   
 beliebig gewählt haben,  $dp$  muss  $dv$  proportional  $dp$   
 $p$  in  $dv$  und bleibt.  $\frac{dv}{dT}$  wird dann Diff. 7.  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

Ein  $dp = 0$ ,  $0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$   $p = \frac{RT}{v}, v = \frac{RT}{p}$   
 also in:  $0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$   $p = \frac{RT}{v}, v = \frac{RT}{p}$   
 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{v^2}, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, -\frac{RT}{v^2} \frac{R}{p} + \frac{R}{v} = 0$

$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha, -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \kappa, \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{v}{\kappa}, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha}{\kappa}$   
 Beständig,  $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$







3. Kauder

von der Wahl:  $(p + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$   
 a und b sind die Muffen-zei anzufragen.

Wahlweise spezifiziert,  $p \cdot v = RT$  gleichzeitige Gypfeln  
 Gleichung  $(p + \frac{a}{v^2})(v-b)$  Gleichung 3. Grades  
 in  $v$ , mit 3 Wurzeln  $v_1, v_2, v_3$  d. f.



zu einem Wert von  $p$  gehören  
 3 Werte von  $v$ . Von diesen  
 3 Wurzeln sind aber nur alle  
 $v$  dort wo alle  $v$  eine Null  
 ist  $v = b$  ist die einzige  
 Lösung für  $v > b$ .

von Druck haben nicht nur die  
 mit d. d. f. ist, ist bei jeder  
 Wert betrachtet man eine  
 im Gebiet der 3 Wurzeln  
 der Fall, dass die  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind

ausfallender Dampf. Mittl. Wert nicht beobachtbar  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind

Die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind

(Dabei spezifiziert die Temperatur  $T_k$   
 Fall der 3 Wurzeln in einem Punkt, d. h.  $T_k, p_k$   
 ebenfalls  $T_k$ . Die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind  
 die 3 Wurzeln sind

Leitung der kritischen Daten:  
 $(v-v_1)(v-v_2)(v-v_3) = 0 = v^3 - (v_1+v_2+v_3)v^2 + (v_1v_2+v_2v_3+v_3v_1)v - v_1v_2v_3 = 0$   
 $p v + \frac{a}{v} - p b - \frac{a b}{v^2} - RT = 0, v^3 - \frac{p b}{p} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{a b}{p} = 0$

$v_1 + v_2 + v_3 = \frac{RT}{p} + b, v_1 v_2 + v_2 v_3 + v_3 v_1 = \frac{a}{p}, v_1 v_2 v_3 = \frac{a b}{p}$   
 Die kritischen Punkte sind  $T = T_k, p = p_k, v_1 = v_2 = v_3 = v_k$

$3 v_k = \frac{RT_k}{p_k} + b, 3 v_k^2 = \frac{a}{p_k}, v_k^3 = \frac{a b}{p_k}$   
 $v_k = 3b, p_k = \frac{a}{3v_k^2} = \frac{a}{27b^2}, T_k = \frac{b p_k}{R} = \frac{8a}{27bR}$

Lösung des Problems  
 Doublen

Mittelwert

54, 1252 (1932)  
 N = 6599, 10<sup>21</sup> 6615  
 N = 6049, 10<sup>23</sup> 6029



... 96 ...

$$\frac{p_k v_k}{T_k} = \frac{360}{276} \quad \frac{R}{T_k} = \frac{3R}{8} \quad \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2,67 \text{ mol } 3,77$$

... 40 ...

$$b = \frac{v_k}{3}, a = 3 p_k v_k, (p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k} \left[ p + 3 p_k \left( \frac{v_k}{v} \right)^2 \right] \left( v - \frac{v_k}{3} \right) = \frac{8}{3} p_k v_k \frac{T}{T_k}$$

... multipliziert mit  $\frac{3}{p_k v_k}$  ergibt

$$\left[ \frac{p}{p_k} + 3 \left( \frac{v_k}{v} \right)^2 \right] \left( \frac{v}{v_k} - 1 \right) = 8 \frac{T}{T_k} \left( p + \frac{3}{p_k} \right) (3p - 1) = 88$$

... Ordnung ...

Zu prüfen ist ...

$$a = 0,00874, b = 0,0023 \text{ mol}^2$$

$$\text{bzw. } 273 + 32,5 \text{ bzw. } 273 + 30,9$$

$$61 \text{ bzw. } 70 \text{ bzw. } 0,0069 \text{ bzw. } 0,0066$$

$$v_k = 3b, p_k = \frac{a}{276^2}, T_k = \frac{8a}{276R} \frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8a \cdot 276^2}{276 a \cdot 3b} = \frac{8}{3}$$

$$\left( p + p_k \frac{3v_k^2}{v^2} \right) \left( v - \frac{v_k}{3} \right) = \frac{8}{3} p_k v_k \frac{T}{T_k} \left( \frac{p}{p_k} + \frac{3}{\left( \frac{v}{v_k} \right)^2} \right) \left( \frac{v}{v_k} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8T}{3T_k}$$

$$\left( p + \frac{3}{p_k} \right) (3p - 1) = 88 \quad T_k \text{ He } 5,2, \text{ H}_2 \text{ } 3,2, \text{ N}_2 \text{ } 12,6, \text{ O}_2 \text{ } 30,5, \text{ CO}_2 \text{ } 45,63$$

$$a = 3 v_k p_k, b = \frac{v_k}{3}, R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}$$

$$p_0 = \frac{g}{A} \cdot \frac{1}{\rho} = 25 \cdot 10^2 \cdot \frac{1}{10^3} = 2,5 \text{ bar}$$

$$m = \frac{120}{6 \cdot 10^2} = 20 \text{ kg}$$

$$\Delta s_0 = \frac{120 \cdot 10^3}{25 \cdot 10^2} = 480 \text{ m}$$

$$A_0 = \frac{124 \cdot 10^3 \cdot 10^3}{36 \cdot 10^2} = 3,44 \cdot 10^6$$

$$40 \cdot 10^{-4} = 240 \cdot 10^8 \text{ 600 cal}$$

$$\frac{m v_0^2}{2} = \frac{240}{2} \cdot 10^3$$

$$\frac{m v_0^2}{2} = \frac{240}{2} \cdot 10^3$$



$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad p_k = \frac{RT_k}{v_k-b} - \frac{a}{v_k^2}$$

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad \frac{dp_k}{dv_k} = -\frac{RT_k}{(v_k-b)^2} + \frac{2a}{v_k^3}$$

$v_k = 3b$	$b = \frac{1}{3}v_k$	$\frac{RT_k}{(v_k-b)^2} = \frac{2a}{v_k^3}$
$p_k = \frac{a}{27b^2}$	$a = 3p_k v_k^2$	$\frac{2RT_k}{(v_k-b)^3} = \frac{6a}{v_k^4}$
$RT_k = \frac{8a}{27b}$	$RT_k = \frac{8}{3}p_k v_k$	

$$\frac{v_k - b}{2} = \frac{v_k}{3}, \quad v_k - b = \frac{2}{3}v_k, \quad \frac{1}{3}v_k = b, \quad v_k = 3b$$

$$\frac{RT_k}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}, \quad RT_k = \frac{8a}{27b}, \quad R = \frac{8p_k \cdot 3v_k^2}{27 \cdot \frac{1}{3}v_k RT_k} = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}$$

$$p_k = \frac{RT_k \cdot 8a}{27b \cdot 27b} - \frac{3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}, \quad a = p_k \cdot 27b^2 = 3p_k v_k^2$$

$$\left(p + \frac{3p_k v_k^2}{v^2}\right)(v - \frac{1}{3}v_k) = \frac{8}{3}p_k v_k \frac{T}{T_k}$$

$$\left(\frac{p}{p_k} + \frac{3}{\left(\frac{v}{v_k}\right)^2}\right)\left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k}, \quad \left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(\varphi - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3} \vartheta$$

$$0 = (v - v_k)^3 = v^3 - 3v^2 v_k + 3v v_k^2 - v_k^3, \quad p v^2 + \frac{a}{v} - p b - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$0 = v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p}, \quad v^3 + \frac{a}{p}v - p b v^2 - \frac{ab}{p} = \frac{RT}{p}v^2$$

$$3v_k = b + \frac{RT_k}{p_k}, \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k}$$

$$\frac{v_k}{3} = b, \quad v_k = 3b, \quad p_k = \frac{ab}{v_k^3} = \frac{ab}{27b^3} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

$$8b = \frac{RT_k}{p_k}, \quad RT_k = \frac{8ba}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

$$a = 3v_k^2 p_k, \quad b = \frac{v_k}{3}, \quad R = \frac{8b p_k}{T_k} = \frac{8}{3} \frac{v_k p_k}{T_k}$$

$$\left(p + \frac{3v_k^2 p_k}{v^2}\right)(v - \frac{v_k}{3}) = \frac{8}{3} \frac{v_k p_k T}{T_k} \quad | \cdot \frac{p_k v_k}{3}$$

$$\left(\frac{p}{p_k} + \frac{3}{\left(\frac{v}{v_k}\right)^2}\right)\left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k}$$

$p_k v_k = \frac{3}{8} RT_k$   
 Kontinuität  
 Affoziation  
 Gyzogrum Schiffpfeile  
 Wilhelm Meißner  
 Mitteilungen







$$A - U = T \frac{dA}{dT} ; A = RT \ln K_p - RT \left( \frac{dA'}{dT} \right) = R \ln K_p + RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$K_p = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{O_2} p_{H_2}} = \frac{K_v}{RT} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_v}{dT} - \frac{1}{T}$$

$$A = RT \ln K_v - RT \left( \frac{dA}{dT} \right) = R \ln K_v + RT \frac{d \ln K_v}{dT} - R$$

$$RT \ln K_p - U' = RT \ln K_p + RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$A - U = A' - U' = T \left( \frac{dA}{dT} \right) = T \left( \frac{dA'}{dT} \right) = -T \varphi$$

$$1) A = RT \ln K_v - RT \left( \frac{dA}{dT} \right) = R \ln K_v + RT \frac{d \ln K_v}{dT} - R$$

$$RT \ln K_v - RT - U = RT \ln K_v + RT^2 \frac{d \ln K_v}{dT} - RT$$

$$2) A' = RT \ln K_p, \quad RT \ln K_p - U' = RT \ln K_p + RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$R \ln K_v + RT \frac{d \ln K_v}{dT} - R = RT \ln K_p + RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$(300 - T)^3 = 27 \cdot 10^6 - 24 \cdot 10^4 T + 900 T^2 - T^3, \quad 3,25 \cdot 10^{-8}$$



$$\text{I } \frac{dU}{dT} = c \quad \text{II } A - U = T \frac{dA}{dT} \quad \text{III } A = U - T \int \frac{c}{T} dT$$

$$\text{III}'' A = U_0 + \int_0^T c dT - T \int_0^T \frac{c}{T} dT = U_0 - T \int_0^T \frac{c dT}{T^2}$$

$$\text{(Nur } A = -T \int \frac{U}{T^2} dT \text{!)} \quad \text{III}''' A = -T \int \frac{U}{T^2} dT$$



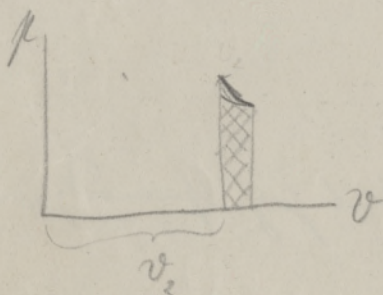
$$A = -RT \ln \frac{p_A p_B}{p_{AB}} + RT \ln \frac{p_A^0 p_B^0}{p_{AB}^0} - RT$$

$$A = -RT \ln K_p - RT = +RT \ln K_v - RT$$

$$A - U = T \left( \frac{dA}{dT} \right)_v, \quad U = A - T \left( \frac{dA}{dT} \right)_v$$

$$U = -RT \ln K_v - RT + RT \ln K_v + RT + RT^2 \frac{d \ln K_v}{dT}$$

Opfer aus geschlossenem Robur:



$$A + \delta A_1 - (A - dA) - \delta A_2 = dA$$

$$\delta A_1 = -p_0 dv_2, \quad \delta A_2 = +p_0 dv_1,$$

$$\delta A_1 - \delta A_2 = -p_0 dv_2 + p_0 dv_1 = d[p_0(v_1 - v_2)]$$

Opfer aus gesch. Robur:  $dA + d[p_0(v_1 - v_2)]$

$$= d[A + p_0(v_1 - v_2)] = dA'$$

$$\frac{dA'}{dT} = \frac{Q}{T} = \frac{A - U}{T} = \frac{A' - U'}{T}, \quad A' = -RT \ln K_p$$

$$\frac{dA'}{dT} = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} = -R \ln K_p - \frac{U'}{T}, \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{U'}{RT^2}$$

$$= -R \ln K_p - R - \frac{U}{T} = -\frac{U + RT}{T}$$

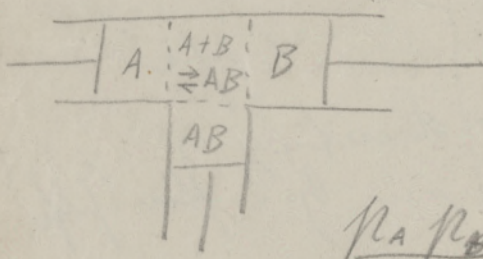
$$\ln K_v = -\frac{U}{RT} + \text{konst.}, \quad U \text{ konf.} \quad \frac{dU}{dT} = \sum C_v, \quad U = U_0 + \int_0^T \sum C_v dT$$

$$\ln K_v = -\frac{U}{RT} - \int \frac{\sum C_v dT}{RT^2} dT + C, \quad C = C_A + C_B - C_{AB} \text{ konf.}$$

Reaktionsgruppen. Auf diese Weise, Abfuhrung d. Energie

Achtung!  
Achtung!  
Achtung!





$$A = RT \ln \frac{p_0^A}{p_A} + RT \ln \frac{p_0^B}{p_B} - 2RT + RT - RT \ln \frac{p_0^{AB}}{p_{AB}} = RT \ln \frac{p_0^A p_0^B}{p_{AB}} - RT \ln \frac{p_A p_B}{p_{AB}} - RT$$

$$\frac{p_A p_B}{p_{AB}} = K_p, p_0^A = p_0^B = p_0^{AB} = 1, A = -RT \ln K_p - RT$$

$$A = (-4,57 T \log K_p - 1,985 T) \text{ cal}, \mu = RTc, K_p = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} RT = K_c RT$$

$$\frac{c_0^A c_0^B}{c_0^{AB}} RT = \frac{p_0^A p_0^B}{p_0^{AB}}, A = -RT \ln K_c - RT$$

Damit Gleichgewicht herrscht, muß  $A + RT = 0$  sein.  
 $A + RT$  in eq. Zustand (freie Energie) korrespondiert im äußeren Zustand prog. Unordnungszustand  
 Zustand. Nur Zernov!

Änderungsgröße:  $A - (A - dA) = \frac{dA}{T}$ , Quarzabnahme  $U = A - Q, Q = A - U$

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q}{T}, Q = A - U = T \frac{dA}{dT}$$

$$A = -RT \ln K - RT, \frac{dA}{dT} = -R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT} - R$$

$$T \frac{dA}{dT} = A - U, -RT \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT} - RT = A - U$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{U}{RT^2}, \frac{dU}{dT} = \sum c_v, U = U_0 + \int_0^T \sum c_v dT = U_0 + \sum c_v T$$

$$\ln K = \frac{U_0}{RT} - \frac{\sum c_v}{R} \ln T + \sum C$$

30231  
Zofenfeld Div. 15



$$I) \frac{dU}{dT} = c_g - c_f + \frac{dp}{dT} (v_g - v_f) \quad II) \frac{J}{T} = \frac{dU}{dT} - (c_g - c_f)$$

$$\frac{dJ}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT} (v_g - v_f) = \frac{dU}{dT} - (c_g - c_f) = \frac{J}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{J}{T(v_g - v_f)}, \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{J}{RT^2}, \quad \frac{dU}{dT} = c_p - c_f, \quad c_g = c_p - \frac{h}{T}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_g - v_f)}{s}, \quad \frac{ds}{dT} = c$$

$$II) \frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT} + (c_1 - c_2), \quad I) Q = A \pm U, \quad dU$$

$$U - c_2 dT = -c_1 dT + U + dU, \quad \frac{dU}{dT} = c_1 - c_2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dA}{dT} - \frac{dQ}{dT} \end{array} \right.$$

$$I+II) \frac{dA}{dT} = \frac{dQ}{dT} + c_{v_1} - c_{v_2} = \frac{Q}{T} = \frac{A - U}{T} \quad \text{für konstanten Vol. } v_1, v_2$$

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \quad A = U + T \frac{dA}{dT}$$

$$I) c_{p_2} = c_v + p \frac{dv}{dT}, \quad II) \frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT} + (c_{p_1} - c_{p_2}) = \frac{dQ}{dT} + (c_{v_1} - c_{v_2}) + p_1 \frac{dv_1}{dT} - p_2 \frac{dv_2}{dT}$$

$$I+II) \frac{Q}{T} = \frac{dA}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT} - p_2 \frac{dv_2}{dT}, \quad A' = A + p_1 v_1 - p_2 v_2$$

$$\left( \frac{dA'}{dT} \right)_{p_1, p_2} = \frac{dA}{dT} + p_1 \frac{dv_1}{dT} - p_2 \frac{dv_2}{dT} = \frac{Q}{T} = \frac{A - U}{T} = \frac{A' - U'}{T}$$

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \left( \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b} + a \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

$$\left( \frac{dA}{dT} \right)_v = R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}, \quad U = A - T \frac{dA}{dT} = a \left( \frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$







$$dx = \frac{s dv}{M}$$

$$\pi_1 = RT \frac{s_2}{M_2} \ln \frac{M}{M'} = RT \frac{s_2}{M_2} \ln \frac{1}{x_2}$$

$$\pi_2 = RT \frac{s_1}{M_1} \ln \frac{1}{x_1}$$

~~x~~

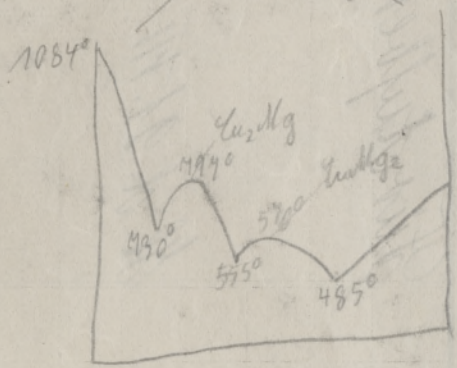
$$p_1 = k_1 x_1, p_2 = k_2 x_2, p_3 = k_3 x_3$$

$$K = \frac{p_1 p_2}{p_3} = \frac{k_1 k_2}{k_3} \frac{x_1 x_2}{x_3}, \frac{x_1 x_2}{x_3} = \text{konstant}$$

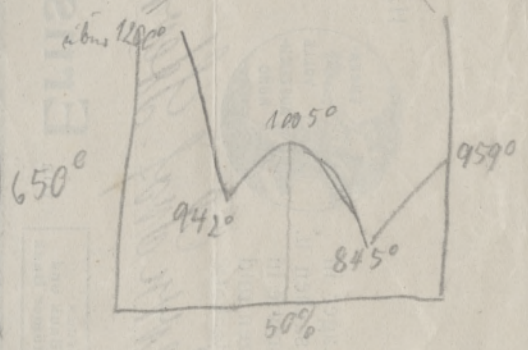
$$x_1 x_2 = \text{konstant} \quad x_1 = x_2$$

$$(x_1 + dx_1)(x_2 - dx_2) = x_1 x_2, -x_1 dx_2 + x_2 dx_1 = 0, dx_1 = dx_2$$

Cu-Mg



BaF<sub>2</sub>-BaCl<sub>2</sub>





Fol.....

HAMBURG, den *21. VII* ..... 192*9*.

Etabliert 1850.

Grosses Lager in fertigen Pelzsachen u. Decken, sowie in Herrenpelzen und Damen Jacketts



*Nota*



Eigene Pelzwaren-Konfektion Reparatur - Werkstatt.

für *Herrn Prof. Stern*

Bank Konten:  
Dresdner Bank und  
Grundeigentümer Bank

von **Ernst Walther, Colonnaden 20-22.**

Fernsprecher:  
**ALSTER 5599**

Erfüllungsort: Hamburg

*Für Aufbewahrung der Pelzsachen*

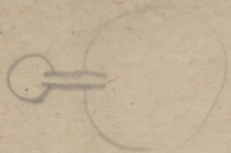
*48000 Mk.*

*H. d. 21. VII. 23. Frist.*

**Ernst Walther  
HAMBURG 33  
Colonnaden 20-22**



$$dm = 4\pi r^2 \cdot dr \cdot dt = \frac{dm}{4\pi r^2}, dV = 4\pi r^2 dr$$



$$\gamma dV = \frac{2\gamma}{r} dm = \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p'}$$

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{2\gamma}{r} \frac{1}{RT}$$

$$p \cdot s_0 \cdot g = p - p'$$

$$\gamma = \frac{1}{2} (p + p') s_0 g$$

$$p g = \frac{2\gamma}{r s_0} = \frac{p - p'}{s_0} = \frac{p - p' RT}{p M}$$

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{2\gamma M}{r s_0 RT} = \frac{160 \cdot 18}{23 \cdot 10^3 \cdot 300} = \frac{1880}{25 \cdot 10^3} = 7.52 \cdot 10^{-2}$$

$$H_2O: \gamma = 80, M = 18, s_0 = 1$$

$$[(r-d)^2 - r^2] = 8rd - dt = \frac{dm}{s_0}$$

$$B_1 = \frac{1}{6}, B_2 = \frac{1}{30}, B_3 = \frac{1}{42}, B_4 = \frac{1}{50}, B_5 = \frac{5}{66}, B_6 = \frac{691}{1980}, B_7 = \frac{1}{6}$$

$$B_n = \frac{2 \cdot (n-1)!}{(2n)!} g_n$$

$$y_1 = \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \dots$$

$$y_2 = \frac{1}{4^2} + \frac{1}{8^2} + \frac{1}{12^2} + \dots$$

$$y_3 = \frac{1}{16^2} + \frac{1}{32^2} + \frac{1}{48^2} + \dots$$

$$y_4 = \frac{1}{64^2} + \frac{1}{128^2} + \frac{1}{192^2} + \dots$$

$$y_5 = \frac{1}{256^2} + \frac{1}{512^2} + \frac{1}{768^2} + \dots$$

$$y_6 = \frac{1}{1024^2} + \frac{1}{2048^2} + \frac{1}{3072^2} + \dots$$

$$y_7 = \frac{1}{4096^2} + \frac{1}{8192^2} + \frac{1}{12288^2} + \dots$$

$$\frac{dy}{dx} = 0$$



$$p(v_g - v_\mu) = \int_{v_\mu}^{v_g} p dv = \int_{v_\mu}^{v_g} \left( \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = RT \ln \frac{v_g - b}{v_\mu - b} + a \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_\mu} \right)$$

$$v_\mu \leq v_g, \quad p v_g = RT \ln \frac{v_g - b}{v_\mu - b} + \frac{a}{v_\mu} = RT$$

$$\frac{v_g - b}{v_\mu - b} = e^{\frac{a \left( \frac{1}{v_\mu} - \frac{1}{v_g} \right) + p(v_g - v_\mu)}{RT}} = e^{\frac{\lambda}{RT}}$$

$$v_\mu \leq v_g, \quad b \leq v_g, \quad p_g = \frac{RT}{v_g}, \quad \lambda = \frac{a}{v_\mu} + RT$$

$$p_g = \frac{RT}{v_g}, \quad \frac{v_\mu - b}{v_g} = e^{-\frac{\lambda}{RT}}, \quad p_g = \frac{RT}{v_g} = \frac{RT}{v_\mu - b} e^{-\frac{\lambda}{RT}}$$



$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

$$dA = dp(v_g - v_\mu)$$



$$Q = \lambda$$

$$\frac{dp(v_g - v_\mu)}{\lambda} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_g - v_\mu)}$$

1) Thomson'sche Wärmequelle  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$

2) Carnot'sche Wärmequelle  $\sum \frac{Q}{T} = 0, \int \frac{dQ}{T} = Q_2 - Q_1$

2) adiab. Expansion

3) Zustandsgleichung:  $p = C e^{-\frac{p}{T}}$

$$\frac{dp}{dT} = C_p - C_v$$

4) Zustandsgleichung

5) Zustandsgleichung:  $p = C T^{-\alpha}$  6) Zustandsgleichung

7) Zustandsgleichung:  $\frac{1}{T_1} \approx 22, \frac{1}{T_2} \approx 95 \log T_1 - 0,007 T_1$



$$\rho g dh = dp, \rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{RT} n$$

$$\frac{Mg}{RT} dh = d \ln n$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = \frac{Mg}{RT} h = \frac{2 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 10^6}{83 \cdot 10^4 \cdot 300}$$

$$= -\frac{1}{3} = \ln \left( \frac{n}{n_0} \right), \frac{n}{n_0} = \frac{2}{3}$$

1) ~~Verdampfung  $\frac{dp}{p} = \frac{M g}{RT} dh$~~

2) ~~Abkühlung  $\frac{dT}{T} = -\frac{M g}{RT} dh$~~

3) ~~Diffusion  $\frac{dn}{n} = -\frac{M g}{RT} dh$~~

4) ~~Wendepunkt~~

3) ~~Langzeitgleichgewicht~~  
T ~~in der Höhe h~~

Markiert für 4



$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \lambda = \frac{h}{n}$$

$$mv = \frac{h}{\lambda} = \frac{hn}{l}, v = \frac{hn}{lm}, \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{h^2 n^2}{l^2 m}$$

$$\lambda'_{nm} = \frac{h^2}{l^2} = \left(\frac{mv}{h}\right)^2 = \frac{1}{\lambda^2}, \lambda \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{3} \frac{d}{b}$$

$$\sqrt{\lambda} b = \sqrt{\lambda} (b-d) + \frac{1}{3} \sqrt{\lambda^3} (b-d)^3$$

$$d = \frac{1}{3} \lambda' (b-d)^3, \lambda' = 3 \frac{d}{(b-d)^3}, \lambda^2 = \frac{1}{\lambda'} = \frac{1}{3} \frac{(b-d)^3}{d}$$

$$\lambda = (b-d) \sqrt{\frac{b-d}{3d}} = b \sqrt{\frac{b}{3d}} = \frac{h}{mv}, v_0 = \frac{h}{mb} \sqrt{\frac{3d}{b}}$$

$$b = \sqrt[3]{\frac{v}{N}} = \sqrt[3]{\frac{RT}{\mu N}}, \mu = \sqrt[3]{\frac{8,3 \cdot 10^7 \cdot 20}{10^3 \cdot 6 \cdot 10^{25}}} = \sqrt[3]{\frac{8,3 \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{26}}} = 1,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$v_0 = \frac{hN}{mb} \sqrt{\frac{3d}{b}} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{2} \frac{1}{1,35 \cdot 10^{-6}} \sqrt{\frac{57 \cdot 10^{-8}}{1,35 \cdot 10^{-6}}} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,35 \cdot 10^{-6}}^{0,2} = 30 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$



Dr. Walter Kamm  
Rechtsanwalt und Notar

Fernsprecher Ring 1586  
Postcheckkonto Breslau 6814

☆

P.

BRESLAU 5, den 12. April 1928.  
Gartenstraße 48

Herrn

Professor Dr. Otto Stern,

Hamburg

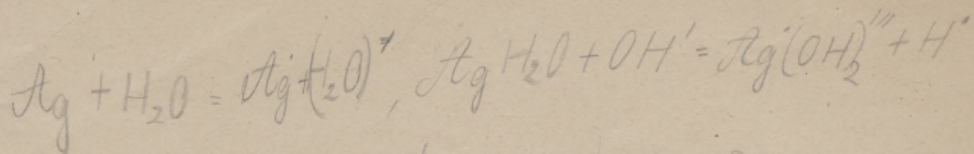
Lieber Otto !

Du hast für Tante Reginchen eine monatliche Zahlung von 30 RM.  
zugesagt. Bitte gib Deiner Bank die Anweisung diese Zahlungen künftig  
unmittelbar an Geheimen Sanitätsrat Julius Stern in Berlin W.50. Uhland-  
strasse 157 zu bewirken. *Vielen Dank für Deinen Brief*

*Hochachtungsvoll*

*W. Stern*





$$\sqrt[3]{\frac{6 \cdot 10^{23}}{18}} = \sqrt[3]{\frac{600}{18} \cdot 10^{21}} \quad \left| \frac{600}{18} = \frac{200}{3} \right| \cdot \left( \frac{200}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot 10^{14} = 1,643 \cdot 10^{15}$$

$$\left( \frac{200}{3} \right)^2 = \frac{4 \cdot 10^4}{9} = \frac{40 \cdot 10^3}{9}, \quad \sqrt[3]{\frac{40}{9} \cdot 10^3} = \frac{3420}{2,080} \cdot 10 = 1,643 \cdot 10 \quad \frac{16,43 \cdot 6 = 2,74}{0,23}$$

$$\frac{1,643 \cdot 10^{15}}{6 \cdot 10^{23}} = 2,74 \cdot 10^{-9} \cdot 2,6 \cdot 10^4, \quad \eta_0 = K \gamma_0, \quad \psi_0 = \frac{\eta_0}{K}$$

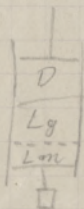
$$\eta_0 = 1,643 \cdot 10^{15} \cdot 4,44 \cdot 10^{-10} = \frac{6,95}{1,85} \cdot 10^5, \quad \psi_0 = \frac{1,85 \cdot 10^5}{2,6 \cdot 10^4} = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 300 = 94$$



# ET 12

$$\pi dv = RT dx \ln \frac{\mu}{\mu'}, \quad dv = v_0 dx, \quad \pi = \frac{RT}{v_0} \ln \frac{\mu}{\mu'}$$

Oszogone, Rompraff, ...  
 i. H. d. Stoff.  $\rightarrow$  ...  
 $v_0$  Mol. und Mol. (Mol in ...)



$$pV - \pi V - v dp - (p + dp)(v - dv) + (p + dp)(V - dV) + \pi dV = 0, \quad V d\pi = v dp \quad \pi V + V da - \pi dV$$

V. Das Molvolumen ... Menge ...  
 ...  
 ...

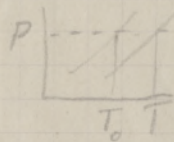
$$d\pi = \frac{v}{V} dp = \frac{c}{c_g} dp \quad \text{für ein ...} \quad \frac{c}{c_g} = k$$

$$\text{Genug ...} \quad d\pi = k dp \quad \pi = kp = \frac{v}{V} p = \frac{RT}{V}$$

$$\pi = RTc, \quad c = v_0 = \ln \frac{\mu}{\mu'}, \quad \frac{c}{n} = \frac{\mu - \mu'}{\mu'} \quad \text{4. ...}$$

1) ... 2) ... 3) ... 4) ...

$$\frac{d \ln \mu}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}, \quad \ln \mu = -\frac{\lambda}{RT} + \text{konst.} \quad \ln \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\lambda}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



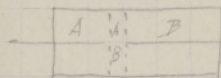
$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\pi v_0}{RT} = \frac{c}{n}, \quad \ln \frac{p}{p_0} = \frac{\lambda}{R} \frac{T - T_0}{T^2}, \quad T - T_0 = \frac{RT_0^2}{\lambda} \frac{c}{n}$$

$$\frac{c}{n} = \frac{\lambda}{RT_0^2} (T - T_0) \quad \frac{d \ln \frac{p}{p_0}}{dT} = \frac{\lambda - \lambda'}{RT_0^2} = \frac{\lambda}{RT_0^2}$$

$$\pi = RT \frac{\lambda}{n} \ln \frac{\mu}{\mu'}, \quad \pi = \lambda l \frac{t}{T_0}, \quad \pi = \lambda w \frac{t}{T_0}$$



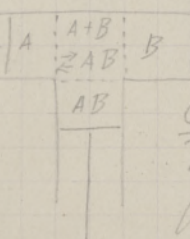
# ET 10



$$V_A V_B \quad A \cdot RT \nu_1 \ln \frac{V_{AB}}{V_A} + RT \nu_2 \ln \frac{V_{AB}}{V_B}$$

*Freibeweg in Mischung*

$$\begin{aligned}
 G'_A + G'_B &= \nu_1 c_v \ln T + R \nu_1 \ln V_A + R \nu_1 \ln \frac{V_{AB}}{V_A} + \nu_1 G_0^A \\
 &+ \nu_2 c_v \ln T + R \nu_2 \ln V_B + R \nu_2 \ln \frac{V_{AB}}{V_B} + \nu_2 G_0^B \\
 &= \nu_1 (c_v \ln T + R \ln V_{AB} + G_0^A) + \nu_2 (c_v \ln T + R \ln V_{AB} + G_0^B)
 \end{aligned}$$



$$G_{AB} + \frac{Q}{T} = G_A + G_B, \quad Q = U + RT - Q_p$$

$$\begin{aligned}
 \frac{Q}{T} &= (c_v^A + c_v^B - c_v^{AB}) \ln T + R \ln \frac{V_A V_B}{V_{AB}} + G_0^A + G_0^B - G_0^{AB} \\
 \ln \frac{V_A V_B}{V_{AB}} &= \frac{Q}{RT} - \frac{c_v}{R} \ln T - \frac{G_0}{R}
 \end{aligned}$$

$$\frac{V_A V_B}{V_{AB}} = e^{-\frac{G_0}{R}} T^{-\frac{c_v}{R}} \frac{Q}{RT} = K$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} + \frac{dQ}{dT} \frac{1}{RT} - \frac{c_v}{RT} = -\frac{Q}{RT^2} + \frac{R}{RT} = -\frac{U}{RT^2}$$

$$\ln K_r = \frac{Q}{RT} - \frac{c_v}{R} \ln T - \frac{G_0}{R}, \quad \frac{d \ln K_r}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} + \frac{dU}{dT} \frac{1}{RT} - \frac{c_v}{RT}$$

$$\frac{dU}{dT} = c_v, \quad \frac{d \ln K_r}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} + \frac{R}{RT} = -\frac{Q - RT}{RT^2} = -\frac{U}{RT^2}$$

$$\ln K_0 = \frac{U}{RT} + 1 - \frac{c_v}{R} \ln T - \frac{G_0}{R}$$

$$v = \frac{RT}{p}, \quad K_r = \frac{V_A V_B}{V_{AB}} = RT \frac{p_{AB}}{p_A p_B} = RT K_p$$

$$\ln K_r = \ln K_p + \ln RT = \frac{Q}{RT} - \frac{c_v}{R} \ln T - \frac{G_0}{R}$$

$$\ln K_p = \frac{Q}{RT} - \frac{c_v}{R} \ln T - \frac{R}{R} \ln T - \ln R - \frac{G_0}{R}$$

$$\ln K_p = \frac{Q}{RT} - \frac{c_p}{R} \ln T - \text{konst.} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$



$$l = \frac{3}{4} \frac{1}{\pi r d^2} \sim \frac{1}{n(2a)^2}$$

$$n = \frac{6 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{19}, \quad 2a = 6 \cdot 10^{-8} \quad (2a)^2 = 3,6 \cdot 10^{-15}$$

$$n(2a)^2 = 7 \cdot 10^4, \quad l \sim \frac{1}{7 \cdot 10^4} \sim 10^{-5} \text{ cm}$$

$$10^4 = \frac{13,6 \cdot 46}{81,6} = \frac{952}{1033,6} \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$$

$$\mu v_1 = RT$$

$$\mu v_2 = R(T+1)$$

$$\mu(v_2 - v_1) = RT$$

$$C_p - C_v = 1,985 \text{ cal}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad 1 \text{ erg} = 0,239 \cdot 10^{-7} \text{ cal}$$

Rob. Murray 1842

$$-du = \mu dv = -c_v dt = \frac{RT}{v} dv$$

$$R d \ln v = c_v d \ln T, \quad R \ln \frac{v_2}{v_1} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^R = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_v}, \quad v_1^{\frac{c_v}{R}} T_1 = v_2^{\frac{c_v}{R}} T_2$$

$$\frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = k - 1, \quad k = \frac{c_p}{c_v}, \quad v_2^{k-1} T_2 = v_1^{k-1} T_1 = \text{konst}$$

$$v = \frac{RT}{\mu}, \quad v^{k-1} T = \left(\frac{RT}{\mu}\right)^{k-1} \frac{T}{\mu} = \text{konst}, \quad T = \frac{\mu v}{R}, \quad \mu v^k = \text{konst}$$

Adiabatenprozess, in der k bestimmt

$$\text{Molek. in der Adiabaten: } \frac{1}{2} m v^2 = \mu \Delta v = \text{konst} \quad v \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

von der Adiabaten



Phys. Res.

12,206 (1932)

37,1869 (1937)

106

50

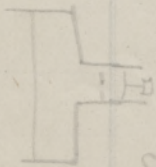


Sasareff Ann 37, 283 (1912)

Timitiareff, " 40, 941 (1913)

Abmberger, Rep. I, 2, 396

$$c = \frac{v}{\lambda} \quad n = cV + a0, \quad c = \frac{n \cdot a0}{V}$$



$$\int_0^a \int_0^b \sigma d\sigma + \int \pi dV = \sigma(0-0) + \int \sigma(0-0)$$

$$\frac{d\sigma}{dV} = \frac{d\sigma}{dc} \frac{dc}{dV} = \frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{V}$$

$$\frac{d\sigma}{dV} = \frac{d\sigma}{dc} \frac{dc}{dV} = \frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{V}$$

$$\frac{d\sigma}{dV} = \frac{d\sigma}{dc} \frac{dc}{dV} = \frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{V}$$

$$\gamma = \frac{d \cdot 460}{\mu} = \frac{15}{4\pi} \frac{2-f}{f}$$

$$\frac{\gamma \mu}{460} \cdot 10^5 = d \cdot 10^5 \sim 1$$

$$\lambda = \frac{2a \cdot 460}{\mu}, \quad \mu = 460 \text{ mm}, \quad \lambda = 2a$$

$$\gamma = \frac{15}{4\pi} \frac{2-f}{f} \cdot \frac{460}{\mu} = \alpha \frac{460}{\mu}$$

$$\alpha = d_0 \frac{15}{4\pi} \frac{2-f}{f} = \frac{d_0}{\mu} \frac{4\pi}{15}$$

$$\lambda_0 \approx 10^{-6} \text{ cm}, \quad \alpha = 10^{-5}, \quad \frac{2-f}{f} \approx 10$$

$$f = \frac{1}{10}, \quad \frac{2-f}{f} = 19, \quad 1 \cdot \frac{1}{5}, \quad \frac{2-f}{f} = \frac{1.8}{0.2} = 9$$

$$H_2 \quad \alpha = 1 \cdot 10^4 \quad \frac{2-f}{f} \approx 100, \quad f = \frac{1}{50}$$



S. Spitzer, Hamburg 36  
Herrengarderoben nach Maß

HAMBURG, den 13. Nov 1928  
Gänsemarkt 61.

Fernsprecher: Hansa 4094

Bankkonto:  
Deutsche Bank Filiale Hamburg.

# RECHNUNG

Fol. 151 / 26 II für Herrn Prof. Stern Hamburg

Nov. 13	An: 1 Saucer Anzug	Mk	240	/
---------	--------------------	----	-----	---

Betrag dankend empfangen









$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\infty} e^{-x^2} x^3 dx \\
 &= e^{-y} dy \\
 &= \int_{y_0}^{y_0} y de^{-y} = e^{-y} [ye^{-y} + e^{-y}] \\
 &= e^{-(y_0+1)} e^{-y_0}
 \end{aligned}$$

$$\frac{(x_1^2+1)e^{-x_1^2}}{(x_2^2+1)e^{-x_2^2}} = 3$$

$$\frac{1+x_1^2}{1+x_2^2} e^{x_2^2-x_1^2} = 3$$

$$x_1^2 = \frac{c_0^2}{\alpha_1^2}, x_2^2 = \frac{c_0^2}{\alpha_2^2}, \frac{\alpha_1^2}{\alpha_2^2} = 3$$

$$x_1^2 = \frac{c_0^2}{\alpha_1^2} = x_2^2 \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^2} = \frac{1}{3} x_2^2$$

$$x_2^2 = 3x_1^2$$

$$3 = \frac{1+x_1^2}{1+3x_1^2} e^{2x_1^2} \quad c_0^2 = \alpha_1^2 = 3\alpha_2^2$$

$$x_1 = 1, 3 = \frac{1}{2} e^2 = \frac{1}{2}$$

C. Boysen, Buchhandlung, Hamburg 36.

Herrn Professor Otto Stern  
 Physikalisches Institut,

Oberrand  
 1 Pl. 41  
 25 Pl. per  
 Leipzig  
 4 Wochen  
 10<sup>30</sup> 21<sup>23</sup> 23<sup>11</sup>  
 10<sup>30</sup> 18<sup>03</sup> 19<sup>45</sup> 8<sup>00</sup>  
 668 7 906 126 150  
 KW 4  
 9000  
 63,89  
 Dr. F. W. M. v. ...  
 München ...  
 Dr. F. W. M. v. ...





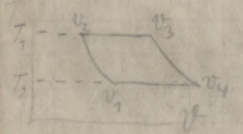






Das zweite Hauptsatz ...

... Kriechung ...



$$\int p dv = -c_v dT$$

$$A = R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - R T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}$$

$$dQ = U + A = Q, dU = A, dU = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT - c_v dT = -p dv = -\frac{RT}{v} dv$$

$$-c_v d \ln T - R d \ln v - d \ln T = (k-1) d \ln v - p \frac{v}{T^2} = (k-1) \ln \frac{v_2}{v_1} - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{k-1} \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4} \quad A = R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_2}{v_1} = Q_1 - Q_2 \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \text{ für isothermale Prozesse mit } Q_1 + Q_2 < T_1 - T_2$$

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$  zusammengefasst zu einem Ausdruck

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0 \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0 \quad Q_2 = Q_1' + Q_2'$$

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0 \quad \int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Systemen durch Prozess A unabhängig vom Wege

Orbitaler Prozess

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{\lambda}{T(\omega_1 - \nu_1)} \text{ mol. H. durch } \lambda$$



$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_c, \quad (\text{Min}, \alpha^2 \approx 1, \quad 1-\alpha = \frac{c}{K_c})$$

$$f_0 = \frac{1+\alpha}{2}, \quad 1+\alpha = 2f_0, \quad -\alpha = 1-2f_0, \quad 1-\alpha-2(1-f_0) = \frac{c}{K_c}$$

$$1-f_0 = 2 \frac{c}{2K_c}, \quad 1-f_0 \text{ th}$$

$$1-\alpha \sim c \quad \sqrt{\quad} \quad c$$

$$1-f_0 = 0, \quad 2 \cdot 1 \cdot \omega \sqrt{c}$$

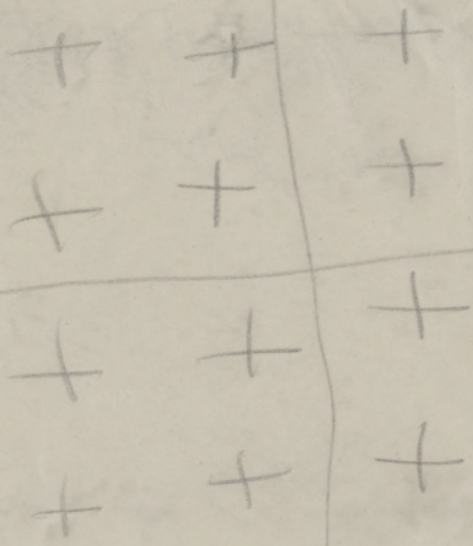
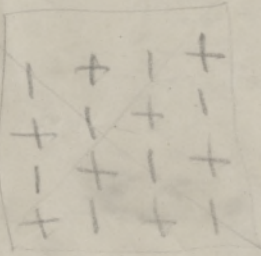
1) prop c 2) Abhängigkeit von  $\omega$  3) unabhängig

$$f_a = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad 1-f_a = \omega \sqrt{c}$$

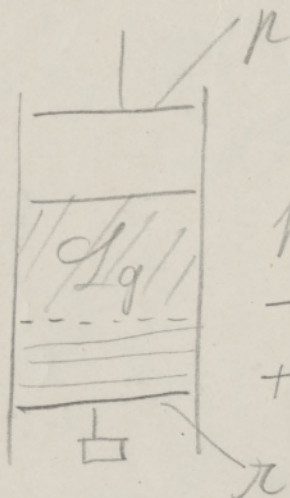
[H.] (unabhängig)

$$R T \ln \frac{p_2}{p_1} = [2f] E = R T \ln \frac{p_2}{p_1}$$









$$\pi dv =$$

$$\mu v - \pi v + \mu dv$$

$$- (\mu - d\mu)(v + dv)$$

$$+ (\pi - d\pi)(v + dv)$$

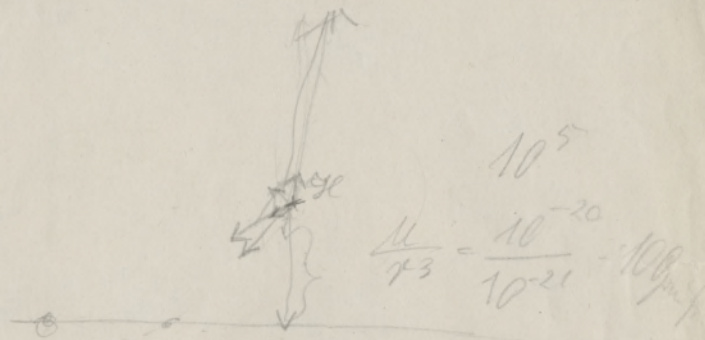
$$\pi dv = \cancel{\mu v} + \mu dv - \cancel{\mu v} + v d\mu - \mu dv$$

$$- \cancel{\pi v} \quad + \pi v - v d\pi + \pi dv$$

$$v d\pi = v d\mu, \quad \frac{d\pi}{d\mu} = \frac{v}{v} = k = \frac{c_g}{c_g}$$

$$\pi = k\mu = \frac{v}{v}\mu = \frac{RT}{v}, \quad \pi v = RT$$





$$\frac{y}{z} = \frac{v^2}{(\log s^2 + v^2)} \sin^2(\alpha + \sqrt{\log s^2 + v^2})$$

$$\frac{y}{z} = \sin^2(\alpha + v) \quad \text{if } v = \frac{1}{2}$$

$$\frac{y}{z} = 1$$



Leine Hohlraum mit Abweichung, Diffusion und innerer Reibung

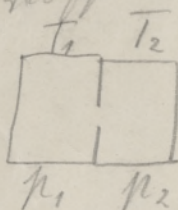
Größenordnung; einige Zehntel Millimeter  
 bei  $\frac{1}{10}$  mm Hg, Druck des Gases in  
 Molekülen einige  $10^{-8}$  cm, Druck  $N=6,06 \cdot 10^{23}$   
 $\lambda \approx \frac{1}{n}$  mit  $\frac{10^{-2}}{10^4} =$  einige  $10^{-6}$  cm

Abweichung ist in Abhängigkeit vom Druck,  
 mit Gas der Mol  $\mu$ ,  $\lambda \approx \frac{1}{n}$

Zuführung bei jedem Hohlraum, wenn  
 $\lambda$  größer als Gefäßdurchmesser  
 ist  $\lambda \approx 10^{-3}$  mm Hohlraum einige cm

Abweichung  $\approx \mu$ , Druckgefälle  
 Druck: Unterschieden Menge in Abhängigkeit  
 von Hohlraum, absolut proportional  $\sim c$ . Bei  
 verschiedenen Gasen  $\sim \frac{1}{\mu}$ . Luft, bei einem

verschiedenen Ausmaß Gefäße



$$n_1 c_1 = n_2 c_2 \quad c_1 \sim \sqrt{T} \quad \mu \sim n T$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}, \quad \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{n_1 T_1}{n_2 T_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Molekültransport: Aggregat, Gefäßdurchmesser,  
 erzeugt in Abhängigkeit, Hohlraum



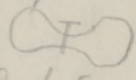
$\frac{1}{2}$   
 Gasgleichung,  $Q + A$ , nach Differenzierung,  
 Molwärmeäquivalenz,  $c_p - c_v$

Arbeit  $\left[ \begin{array}{l} \square \\ \square \end{array} \right] \quad n \cdot g \cdot h = p(v_2 - v_1)$   
 $(c_p - c_v)(T_2 - T_1) = R(T_2 - T_1)$

$c_p - c_v = R = 1,985 \text{ cal} = 8,316 \cdot 10^7 \text{ erg}$

$1 \text{ cal} = 4,186 \cdot 10^7 \text{ erg}, 1 \text{ erg} = 0,2389 \cdot 10^{-7} \text{ cal}$

Molwärmeäquivalenz:  $c_p$  und  $c_v$  sind abhängig von  $v$

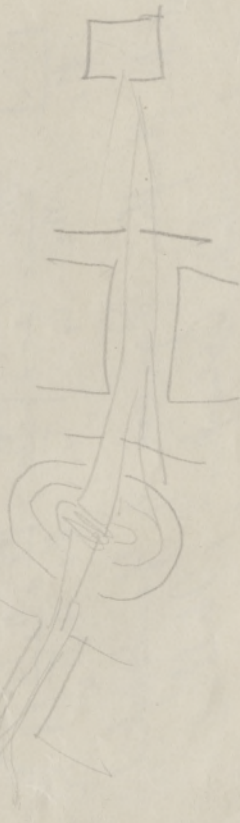
Gang: Löffel: 

Molwärmeäquivalenz  $c_p, c_v$

$\frac{1}{2} g c^2 \cdot v = v \Delta p$

$g = \frac{M}{v} \quad \frac{1}{2} M c^2 = v \Delta p$

$c \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$





# EG 11

$$\nu_1 A + \nu_2 B + \dots = \nu_1' A' + \nu_2' B' + \dots + Q, \quad Q = U + (\nu' - \nu) RT$$

Q some function auf gemeinsamen Niveau, falls  $\nu'$  null/hp,  $\nu$  unspärlich

$$\begin{aligned} \nu_1 c_0^1 \ln T + \nu_1 R \ln \nu_1 + \nu_1' g_0^1 & \quad \nu_1' c_0^1 \ln T + \nu_1' R \ln \nu_1' + \nu_1' g_0^1 \\ + \nu_2 c_0^2 \ln T + \nu_2 R \ln \nu_2 + \nu_2' g_0^2 & = \nu_2' c_0^2 \ln T + \nu_2' R \ln \nu_2' + \nu_2' g_0^2 - \frac{Q}{T} \end{aligned}$$

$$(\nu_1 c_0^1 - \nu_1' c_0^1) \ln T + R \ln \frac{\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}}{\nu_1'^{\nu_1'} \nu_2'^{\nu_2'}} + \nu_1 g_0^1 - \nu_1' g_0^1 = -\frac{Q}{T}$$

$$\ln K_v = -\frac{Q}{RT} - \ln T^{(\nu_1 c_0^1 - \nu_1' c_0^1)} - \frac{\nu_1 g_0^1 - \nu_1' g_0^1}{R}$$

$$K_v = \frac{\nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2}}{\nu_1'^{\nu_1'} \nu_2'^{\nu_2'}} = RT^{(\nu_1 - \nu_1')} \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}}{p_1'^{\nu_1'} p_2'^{\nu_2'}} = RT^{(\nu_1 - \nu_1')} K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{Q}{RT} - \ln T^{(\nu_1 c_p^1 - \nu_1' c_p^1)} - \frac{\nu_1 (g_0^1 + R \ln R) - \nu_1' (g_0^1 + R \ln R)}{R}$$

$$-Q = -Q_0 + \nu_1 c_p^1 T - \nu_1' c_p^1 T \quad \frac{g_0^1 - g_p^1 + R \ln R}{R} = \mathcal{E}$$

$$\ln K_p = -\frac{Q_0}{RT} - \ln T^{(\nu_1 c_p^1 - \nu_1' c_p^1)} - (\nu_1 \mathcal{E} - \nu_1' \mathcal{E}')$$

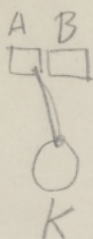


Loill, Quooji, La Ja,  
Yotti, Kital, Repaidapop, Loo  
Yottin









$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(Q_1, Q_2)$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = f(Q_1, Q_3)$$

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(Q_2, Q_3)$$

$$\frac{f(Q_1, Q_2)}{f(Q_1, Q_3)} = f(Q_2, Q_3)$$

$$\frac{d}{dt}(m_h X_h U_h) = m_h U_h^2 + X_h \xi_h$$

$$m_h \overline{U_h^2} + X_h \overline{\xi_h} = \frac{m_h}{\tau} (X_h U_h - X_h^0 U_h^0) = 0$$

$$\downarrow$$

$$\sum \overline{X_{hh} f_{hh}(X_{hh})}$$











Gupflosser mit Litzelquatt

Logianer im W. G. mit  
Gordzumpfen



$$\text{Newton: } a = \sqrt{\frac{dp}{d\varrho}}, \quad p = \varrho g, \quad \varrho = \frac{\mu}{g}$$

$$\frac{dp}{d\varrho} = g, \quad a = \sqrt{g} = \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}$$

$$\text{Laplace: } p = \varrho g^k, \quad \frac{dp}{d\varrho} = \varrho k g^{k-1} = k \frac{p}{\varrho}$$

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\varrho}} = \sqrt{k} \sqrt{\frac{p}{\varrho}}$$



$$a = \sqrt{\frac{dP}{dQ}}, \quad \frac{P}{Q^k} = \text{const } Q^k, \quad \frac{dP}{dQ} = k Q^{k-1}$$

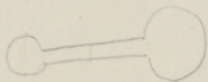
$$\frac{dP}{dQ} = \frac{k}{Q} P, \quad Q = \frac{M}{v}, \quad \frac{P}{Q} = \frac{Pv}{M} = \frac{RT}{M}$$

$$a = \sqrt{k} \sqrt{\frac{P}{Q}} = \sqrt{k} \sqrt{\frac{RT}{M}}, \quad \frac{RT}{M} = \frac{8,3 \cdot 10^4 \cdot 273}{29} = 8,3 \cdot 10^8$$

$$a = \sqrt{k} \cdot 2810^4 = \sqrt{k} \cdot 290 \frac{\text{m}}{\text{sec}} \quad \begin{array}{l} 2,5^2 = (3 - 0,2)^2 = 9 - 1,2 \\ 2,9^2 = (3 - 0,1)^2 = 9 - 0,6 \end{array}$$

$$k = \frac{17}{5} \quad \sqrt{k} = 1,85 \quad \begin{array}{l} \text{Planck 1687: } 280 \frac{\text{m}}{\text{sec}} \\ \text{Lagrange } 332 \end{array}$$

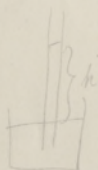




$$dV = \frac{M dx}{s}$$

$$\frac{2\pi r \delta = \frac{2\delta}{r}}{\pi r^2}, \quad \frac{2\delta}{r} \frac{M dx}{s} = RT dx \ln \frac{p}{p'}$$

$$\text{Länge} \ln \frac{p}{p'} = \frac{p-p'}{p} = \frac{2\delta M}{s RT} \frac{1}{r}$$



$$2\pi r \delta = h r^2 \pi s g, \quad h g = \frac{2\delta}{r s} \frac{d\theta = 8\pi r dt}{v = \frac{4}{3}\pi r^3}$$

$$\frac{p'-p}{p} = h s g = \frac{2\delta}{r s} \frac{M}{RT} p \quad dV = 4\pi r^2 dr$$

$$d\theta = \frac{2}{r} dV$$

$$\delta d\theta = RT dx \ln \frac{p'}{p} = \frac{2\delta M}{r s}$$

$$d\theta = \frac{2}{r} \frac{M}{s} dx$$

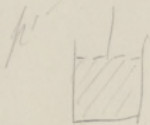
„Schlesische Mühlenwerke Akt.-Ges., Breslau-Berlin“





$$p' - p = h \rho_0 g, \quad h \rho_{fl} g = P \frac{M}{s_{fl} v_{fl}}$$

$$p' - p = P \frac{\rho_0}{s_{fl}} = \frac{P}{s_{fl}} \frac{M \rho}{RT}, \quad \frac{p' - p}{p} = \frac{P v_{fl}}{RT}$$



$$-P v_{fl} + RT + RT \ln \frac{p'}{p} = RT$$

$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{P v_{fl}}{RT}$$



$$v_R = 3b = 0,13 \overset{28}{l}, \mu_k = \frac{a}{3v_k} = \frac{3,61}{27,0043^2} = \frac{3,61}{3 \cdot 0,13^2} = \frac{3,61}{0,05} = 7,262$$

auf 0,105

auf 730L

$$T_k = \frac{8b \cdot \mu_k}{R} = \frac{0,344 \cdot 73}{0,082} = 306 - 273 = 33^\circ \text{ auf } 32^\circ$$

$$F = G_1 k T \Theta \frac{1}{1-\Theta} + F', \quad \mu \frac{1}{r^4}, \quad F' = 0,25 \cdot \Delta \cdot A$$

$$F' = 3,338 M^2 \cdot 6^{\frac{5}{2}} + 1,531 \cdot 10^{-5} M^{\frac{4}{3}} T^{\frac{1}{3}} I \cdot 6^2, \quad I = 0,893 \rightarrow 0$$

$$M = 16,3 \cdot 10^{-18} \quad F = 9,8 \cdot 10^{-18} = 1,6 \cdot 10^{-18} \quad v = 2\pi \cdot 6 M$$

$$\Theta = 0$$

$$-0,3 = 0,6 \ln v_e = 63,44 - (11606 \frac{1}{T}) (\Theta \cdot 760 + \Theta)$$

Schlesische Mühlenwerke Akt.-Ges., Breslau-Berlin"

$$\ln \left[ \frac{1-\Theta}{\Theta} \right] - \frac{1}{1-\Theta} = A - \frac{B}{T}, \quad A = 61,45 \Theta - 2,4 \Theta^2, \quad B = \frac{3 \cdot 10^4}{1 + 0,1 \Theta}$$



$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$pv = RT - p\left(\frac{a}{RT} - b\right)$$

$$v = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{a}{v} = \frac{a}{RT} p$$

$\text{CO}_2$  (Mol, atm, Lit):  $b = 0,043 \text{ l}$ ,  $a = 3,610 \text{ atm} \cdot \text{l}^2$

$p = 1 \text{ atm}$ ,  $v = 2 \text{ l}$ ,  $\frac{a}{v} = 0,14$ ,  $pb = 0,043$

$$\frac{ab}{v^2} = 0,14 \cdot 0,0014 = 0,00024$$

$\text{CO}_2$  gewicht 500 = 600

Luft 55°

$\text{O}_2$  0,031 1,33

$\text{N}_2$  0,040 1,35

$$v_i = 3,8144 \text{ (Cs-Atom)}$$

$$v_w = 4,622 \text{ (Mittelm.)}$$

$$\ln(2v_i) = \ln v_i + \frac{1}{T} \ln \left( \frac{v_w}{v_i} - v_i - v_i \right)$$

M. A. w. 63,5 kg Mol / g d. h. 27574



$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}, \quad [HR] = 2,48 \cdot 10^{-6}, \quad [O^-H] = \frac{104 \cdot 10^{-3}}{4,1 \cdot 10^{-3}}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{4,1 \cdot 10^{-3}} = \frac{10^{-11}}{4,1} \quad \frac{10^{-11} \cdot 6,62 \cdot 10^{-3}}{4,1 \cdot 2,48 \cdot 10^{-6}} = 0,65 \cdot 10^{-8}$$



Institut für physikalische Chemie  
der Hamburgischen Universität  
HAMBURG 36, Jungiusstraße 9

---



Institut für physikalische Chemie  
der Hamburgischen Universität  
HAMBURG 36, Jungiusstraße 9

---



Institut für physikalische Chemie  
der Hamburgischen Universität  
HAMBURG 36, Jungiusstraße 9

---



Institut für physikalische Chemie  
der Hamburgischen Universität  
HAMBURG 36, Jungiusstraße 9

---