

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung.	I
Entwicklung und Aufgabe der Thermodynamik	I
Gliederung des Stoffes	4

Erster Teil.

Allgemeine Thermodynamik.

§ 1. Grundfeststellungen und Definitionen der äußeren Thermodynamik	5
Das thermodynamische System 5. — Das „Arbeitsfilter“ 6. — Das „Wärme- filter“ 7. — Das Maß der Wärmemenge 9. — Thermodynamische Prozesse spezieller Art. Kreisprozesse 12.	
§ 2. Die beiden Hauptsätze der äußeren Thermodynamik	13
Der 1. Hauptsatz für Kreisprozesse 13. — Anwendung des 1. Hauptsatzes auf spezielle Kreisprozesse 15. — Der 2. Hauptsatz für Kreisprozesse 16. — Die Maßeinheiten für Arbeit und Wärme 17; Arbeitseinheiten 17; Wärme- einheiten 18.	
§ 3. Irreversible Vorgänge und thermisches Gleichgewicht	18
Das thermische Gleichgewicht als Ziel der Naturprozesse 18. — Bestimmungs- größen des thermischen Gleichgewichtszustandes 19. — Irreversible Pro- zesse 21. — Reversible Veränderungen 22. — Reversibilität und Irreversibilität thermodynamischer Effekte 25.	
§ 4. Die thermodynamische Bilanz der Kreisprozesse zwischen zwei Temperaturen; die absolute Temperaturskala	25
Eintache Beispiele irreversibler Effekte; CLAUSIUS und THOMSON 25. — Ein- seitigkeit des Wärmeaustausches zwischen Körpern verschiedener Tem- peratur 26. — Die thermodynamische Bilanz der CARNOTSchen Kreisprozesse nach CLAUSIUS 27. — Irreversibilität der Verwandlung von Arbeit in Wärme (THOMSON) 29. — Bilanz der CARNOTSchen Prozesse nach THOMSON 30. — Mathematische Formulierung der Bilanz der CARNOTSchen Kreisprozesse 30. — Temperaturzwischenstufen 32. — Normaltemperatur; „Bestimmungswärmen“ 32. — Die absolute Temperaturskala 32. — Die zugänglichen T-Werte. Der absolute Nullpunkt 34. — Endgültige Formulierung. Das Reversibilitäts- kriterium 35. — Spezielle CARNOTSche Kreisprozesse 35. — Irreversible Kreisprozesse zwischen zwei Temperaturen. Die maximale Arbeit 36. — Rückblick 38.	
§ 5. Thermodynamische Kreisprozesse zwischen beliebigen Temperaturen	40
Ableitung der verallgemeinerten Beziehungen 40. — Arbeitsbedeutung des Irreversibilitätsmaßes der Kreisprozesse 43. — Die Arbeit bei allgemeinen Kreisprozessen 44. — Die Problemstellung der technischen Thermodyna- mik 45; 1. Die Wärmekraftmaschine 45; 2. Kraftkältemaschinen 47.	
§ 6. Der Energie- und Entropiesatz für thermische Gleichgewichtssysteme	47
Vorbemerkung 47. — Die Zustandsvariablen eines thermischen Gleich- gewichtssystems 48. — „Thermodynamisch abgekürzte“ Koordinaten 49. — Übergang zu anderen Variablen 49. — Der Energiesatz 50. — Der Entropie- satz 52.	
§ 7. Irreversibilitätsmaß und innere Gleichgewichtsbedingungen	53
Das Irreversibilitätsmaß einseitig abgelaufener Prozesse 54. — Abgeschlossene Systeme 55. — Hemmungen 55. — Die Bedingungen des inneren Gleich- gewichts in abgeschlossenen Systemen 57. — Nichtabgeschlossene Systeme 58.	

	Seite
— Gleichgewicht in bezug auf nahe benachbarte Zustände 59. — Anwendung auf äußere (physikalische) und innere (gehemmte) Veränderungsmöglichkeiten 59. — Stabilität und Labilität bei unendlich kleinen inneren Veränderungen 61. — Einseitige Veränderungen 62. — Bemerkungen über die allgemeinere Bedeutung der Stabilitätsbedingungen gegenüber benachbarten Zuständen 62. — Zur Frage der Hemmungen und ihrer Aufhebung 63. — Fiktive Hemmungen und „theoretische“ Zustände 64.	
§ 8. Die Arbeits- und Wärmekoeffizienten und die Differentialbeziehungen der Thermodynamik	66
Vorbemerkung 66. — Differentialform des Energie- und Entropiesatzes 66. — Die Arbeits- und Wärmekoeffizienten 67. — Die Existenz der Arbeits- und Wärmekoeffizienten als Folgerung aus den beiden Hauptsätzen 68. — Bedeutung der Wärmekoeffizienten. Die spezifische Wärme 69. — Bedeutung der Arbeitskoeffizienten. Zusammenhang mit den (generalisierten) Kräften 69. — Der Arbeitskoeffizient K^T 70. — Die thermodynamischen Beziehungen zwischen den Arbeits- und Wärmekoeffizienten 71. — Ableitung der gleichen Beziehungen aus Kreisprozessen 72. — Direktere Ableitung der Beziehungen (21) aus dem Wirkungsgrad eines Kreisprozesses 73. — Die Temperatur als integrierender Nenner; CARATHÉODORYS Thermodynamik 74. — Die verschiedenen Bestimmungsschemata eines thermodynamischen Systems 76; 1. Das Zustandsgleichungsschema 76; 2. Das (wesentlich) thermische Schema 77.	
Zweiter Teil.	
Physikalische Thermodynamik.	
Kapitel A. Homogene Körper	80
§ 1. Das ideale Gas	80
Die Zustandsgleichung 80. — Wärmeeffekte 82. — Allgemeine Arbeits- und Wärmeausdrücke 83. — Spezielle Veränderungen 83; 1. Isotherme Änderung 83; 2. Isochore Änderung 83; 3. Isobare Änderung 84; 4. Adiabatische Änderung 84. — Diagrammdarstellungen 85. — Die Energie- und Entropiefunktion 86. — Darstellung im Wärmediagramm 87.	
§ 2. Mischungen idealer Gase	88
Die Zustandsgleichung 88. — Die Wärmekoeffizienten 89. — Arbeit, Wärme, Energie, Entropie 89. — Additivitätssätze 90.	
§ 3. Nichtideale Gase	91
Die VAN DER WAALSSche Zustandsgleichung 91. — Mehrdeutigkeit der Zustandsgleichung. Der kritische Punkt 91. — Labilität des „aufsteigenden“ Astes 92. — Flüssigkeit und Dampf 92. — Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf 92. — Kritischer Punkt und reduzierte Zustandsgleichung 94. — Gesetz der übereinstimmenden Zustände 94. — Die übrigen thermodynamischen Effekte 94.	
§ 4. Kondensierte Stoffe	95
Definition des „festen“ Zustandes 95. — Die Zustandsgleichung 96. — Die Zustandskoeffizienten 97. — Die Wärmeeffekte 98. — Gesetze für die spezifische Wärme 98. — Abweichungen. Verhalten beim absoluten Nullpunkt 99. — Beziehungen zwischen spezifischer Wärme und Ausdehnungskoeffizienten 99.	
§ 5. Übergang zu anderen unabhängigen Variablen: Druck und Temperatur . . .	100
Einführung anderer Wärmekoeffizienten 100. — Die neuen Differentialbeziehungen 101. — Bestimmungsschemata mit den neuen Variablen 102. — Beziehungen zwischen den Wärmeeffekten bei konstantem Druck und bei konstantem Volum 103.	
§ 6. Der JOULE-THOMSON-Effekt	104
Beschreibung des Effekts 104. — Berechnung reversibler Größen aus dem Effekt 105. — Anwendung des Effekts 107; 1. Zum Aufsuchen der Zustandsgleichung 107; 2. Zur Prüfung der VAN DER WAALSSchen Gleichung 107; 3. Zur Prüfung der Differentialbeziehung $\mathcal{P} = -T \cdot \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial T}$ 108; 4. Zur Festlegung der absoluten Temperaturskala 108; 5. Praktische Anwendung. Gasverflüssigung 109.	

	Seite
Kapitel B. Inhomogene Systeme	110
§ 7. Systeme mit Oberflächenkräften	110
Die Rolle der Oberflächenwirkungen 110. — System mit unabhängiger Veränderung der Oberfläche 110. — Die Arbeits- und Wärmekoeffizienten 111. — Die Zustandsgleichungen 112. — Oberflächenwärme 114. — Oberflächenenergie 114. — Wärmekapazität 116.	
§ 8. Systeme mit elektrischen Arbeitskoordinaten	116
Beschreibung der Systeme 116. — Die elektrische Arbeitskoordinate 116. — Die Zustandsvariablen des Systems 118. — Innere Effekte in Leitern 1. Klasse 118. — Innere Effekte in Leitern 2. Klasse 119. — Die Zustandsgleichungen 119. — Wärmetönung bei Stromdurchgang 120. — Energieänderung bei Stromdurchgang 120. — Die Wärmekapazität 121.	
§ 9. Elektrokapillare Erscheinungen	121
Beschreibung des Systems 121. — Die Variablen des Systems 121. — Die Elektrokapillarbeziehung 121.	
Kapitel C. Die thermodynamischen Funktionen	124
§ 10. Die Freie Energie und das GIBBSSche thermodynamische Potential	124
Die Freie Energie 124. — Effektbedeutung der Funktion F 127. — Das GIBBSSche thermodynamische Potential 129.	

Dritter Teil.

Chemische Thermodynamik.

Kapitel A. Anwendung der Thermodynamik auf chemische Reaktionen	131
§ 1. Anwendbarkeit der Thermodynamik. Fragestellungen	131
Ein spezielles Beispiel 131. — Anwendbarkeit der beiden Hauptsätze 131. — Der VAN'T HOFFsche Prozeß 132. — Existenz einer Entropiefunktion bei chemischen Veränderungen 134. — Chemische Arbeits- und Wärmeeffekte 134. — Die unabhängigen chemischen Veränderungen als gehemmte Veränderungen 135. — Physikalisch bedingte chemische Veränderungen 135. — Eine didaktische Bemerkung 136.	
§ 2. Der chemische Zustand und seine Charakterisierung	137
Problemstellung 137. — Stoffliche Homogenität. Phasenbegriff 137. — Einschränkung der Bemerkungen zum Homogenitätsprinzip 138; 1. Gehinderte Beweglichkeit der „kleinsten Teilchen“ 138; 2. Physikalische Inhomogenitäten des zur Verfügung stehenden Raumes 138; 3. Fernwirkungen der beweglichen Stoffteilchen selbst (elektrische Ladungen) 139; 4. Oberflächenwirkungen 139. — Die allgemeinsten hier betrachteten Systeme 139. — Charakterisierung des chemischen Zustandes durch die Mengen der „resistenten Gruppen“ 140. — Methoden zur Bestimmung der Art und Menge der resistenten Gruppen 143. — Die betrachteten stofflichen Veränderungen sind gehemmte Veränderungen 144. — Phasen zerstreuter Energie, letzte Bestandteile 144. — Katalysatoren 144. — Koexistente Phasen, semipermeable Wände 145. — Die Zahl der wirklichen stofflichen Variablen eines Systems hängt von den vorgenommenen Eingriffen ab 145. — Engere und erweiterte Systeme; Auftreten neuer Phasen 146. — Vakuumphase und Wärmestrahlung 146. — Elektrisch geladene Teilchen 147. — Andere Wahl der chemischen Zustandsgrößen 147. — Verfahren bei unbekanntem Chemismus 148.	
§ 3. Chemische Reaktionen und ihre Laufzahlen	149
Die Einzelmengen der unabhängigen Bestandteile sind keine thermodynamischen Variablen 149. — Art der inneren Umsetzungen. Summenbedingung 149. — Behandlung als „Variationsproblem mit Nebenbedingungen“ 150. — Bedenken hiergegen 150. — Einführung von Variablen, die sich direkt auf die verschiedenen Reaktionen beziehen 151. — Reaktionslaufzahlen 151. — Definition der voneinander unabhängigen Reaktionen 152. — Zahl der voneinander unabhängigen Reaktionen 153. — Bezeichnungen der verschiedenen Reaktionen 154. — Reaktionen zwischen reinen Substanzen 154. — Reaktionen mit elektrisch geladenen Teilchen 154. — Chemische Arbeiten und elektromotorische Kräfte 155. — Einzelpotentiale 156.	

	Seite
§ 4. Thermodynamik chemischer Reaktionen	157
Energie und Entropie als Funktionen der neuen Variablen 157. — Gleiche Temperatur 158. — Die chemischen Arbeits- und Wärmekoeffizienten; Affinitäten 158. — Die Differentialbeziehungen des <i>F</i> -Stammbaumes 159. — Die Differentialbeziehungen des <i>G</i> -Stammbaumes 162.	
§ 5. Chemische Wärmetönungen und charakteristische Funktionen	163
Irreversible Wärmetönungen bei konstantem Volum 163. — Die HELMHOLTZsche Gleichung 165. — Temperaturgang von \mathcal{U} ; KIRCHHOFFSche Gleichung 165. — Irreversible Wärmetönungen bei konstantem Druck. Die Wärmefunktion 166. — Beziehungen zwischen chemischen Wärmeeffekten bei konstantem Druck und bei konstantem Volum 167. — Reversible Änderungen von W 168. — Die zweite HELMHOLTZsche Gleichung 169. — Temperaturgang von \mathcal{B} ; die zweite KIRCHHOFFSche Gleichung 169. — PLANCKS charakteristische Funktion Φ 170. — Bestimmungsschemata zu der Funktion Φ 171. — Eine andere charakteristische Funktion Ψ 172. — Verzicht auf bestimmte chemische Variablen 173. — Bemerkungen zu den Bezeichnungen und Definitionen 173.	
§ 6. Standardwerte chemischer Arbeits- und Wärmeeffekte	176
Tabellierung der \mathcal{R} und \mathcal{B} 176. — Bedeutung der Standardwerte für energiereiche und -arme Reaktionen 177. — Vereinfachung durch die Gesetze der konstanten Arbeits- und Wärmesummen 177. — Wahl der Standardbedingungen 178. — Molekularbedeutung der resistenten Gruppen unter den Normalbedingungen 179. — Die Standard-Bildungsreaktionen 179. — Elektrolytische Standardreaktionen 181. — Die \mathcal{R} - und \mathcal{B} -Tabelle 183. — Anwendungsbeispiele 185. — Hydrolyse von Stickstoff 185. — Arbeits- und Wärmewert der Bildung von Ameisensäure aus Methan 186. — Weitere Aufgaben der chemischen Thermodynamik 186.	
Kapitel B. Gleichgewichtsbedingungen und Phasenregel.	
§ 7. Die Bedingungen des ungehemmten Gleichgewichts	187
Die Gleichgewichtsbedingungen 187. — Verhältnisse an den Grenzen einer Reaktion 188. — Das Gleichgewicht liegt nicht an einer der Grenzen 188. — Gleichgewicht in homogenen Systemen 189. — Gleichgewicht in heterogenen Systemen 190. — Fall zusätzlicher Homogenreaktionen 191.	
§ 8. Die Phasenregel	192
Die \mathcal{R} sind nur von den spezifischen Bestimmungsgrößen des Systems abhängig 192. — Die GRUBBSche Phasenregel 193. — Besprechung einiger Komplikationen 194. — Bilanz bei anderer Wahl der spezifischen Bestimmungsgrößen 195.	
§ 9. Anwendungen der Phasenregel	196
Die Phasenregel bezieht sich auf erweiterte Systeme 196. — $\alpha + 2$ Phasen: Die Übergangspunkte 197. — Nichtkoexistente Phasen 198. — $\alpha + 1$ Phasen: „Vollständiges Gleichgewicht“ 198. — α Phasen: Unvollständiges Gleichgewicht 199. — Weniger als α Phasen 199. — Variationsmöglichkeiten in engeren und erweiterten Systemen 200. — Verteilung gegebener Stoffmengen auf verschiedene Phasen 202.	
Kapitel C. Theoretische und praktische Methoden zum Aufbau von Reaktionseffekten aus thermodynamischen Daten	
Vorbemerkung	
§ 10. Thermodynamik der Einzelphasen auf Grund theoretischer Bezugszustände	205
Übersicht 205. — Aufbauenergie und -Entropie 205. — Bedeutung der $\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial n_1}$ und $\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial n_1}$ für isotherme Reaktionen 206. — Wahl des Entropienullpunktes 208. — Die klassische Auffassung 209. — Die quantentheoretische Auffassung 210. — Der Energienullpunkt 211. — Die (absolute) Freie Energie einer Einzelphase 212. — Die chemischen Potentiale 213. — Differentialbeziehungen für die μ aus dem <i>F</i> -Stammbaum 214. — Andere thermodynamische Funktionen einer Einzelphase 215. — Vereinfachungen durch die Homogenität der Einzelphasen 217. — Beziehungen zwischen den Veränderungen partieller molarer Größen 219.	

§ 11. Praktisches Verfahren beim Aufbau von Reaktionseffekten	221
Vorbemerkung 221. — Reaktionen zwischen reinen Substanzen, Temperatur- und Druckabhängigkeiten 222. — Die Reaktionskonstanten und ihr Zusammenhang mit den Standardwerten 224. — Chemische Konstanten verschiedener Art, Entropiekonstanten 225. — Reaktionen zwischen Mischphasen 226. — Der thermodynamische Aufbau der Normalgrößen 228. — Thermodynamische Beziehungen zwischen den Restgrößen 229.	
Kapitel D. Gesetzmäßigkeiten für spezielle Zustände und Veränderungen	230
Einleitung	230
§ 12. Grenzesetze für $T = 0$. Das NERNSTSche Theorem	231
Die außenthermodynamische Formulierung 231. — Folgerungen für Kreisprozesse. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes 232. — Die innerthermodynamische Formulierung 233. — Verwendung des Theorems beim thermodynamischen Aufbau chemischer Reaktionsgrößen 235. — Auftreten von Umwandlungspunkten 236. — Hohe Drucke 237. — Prüfung des NERNSTSchen Theorems 237. — Ergebnisse der Prüfung 239. — Physikalische Konsequenzen des NERNSTSchen Theorems 239. — Statistische Deutung des NERNSTSchen Theorems 240. — Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines untersten Energiezustandes 241. — Die praktische Nullpunktswahrscheinlichkeit stabiler Phasen 244. — Quantenstatistische Aussagen über $S_{(u)}$ 245. — $\mathbb{P}_{(u)}$ bei „eingefrorenen“ Phasen 248. — Bestimmung der Absolutentropie Nicht-NERNSTScher Phasen 250. — Reichweite des NERNSTSchen Theorems und Quantenstatistik 251.	
§ 13. Chemische Gesetzmäßigkeiten idealer Gase	252
Reaktionsmäßig-empirische Behandlung der reinen idealen Gase 252. — Behandlung von Reaktionen reiner idealer Gase nach der Methode der Einzelphasen 254. — Die Entropiekonstante idealer Gase 254. — Gase mit Rotationsfreiheitsgraden 256. — Gase mit Oszillations- und Elektronenenergie und -Entropie 256. — Die Definition der „Chemischen Konstante“ bei Gasen. Die μ -Werte 257. — Theoretische Werte der quasiklassischen Konstanten i und i_r 259. — Gasentartung nach EINSTEIN und FERMI-DIRAC 261. — Die Konstanten der inneren Freien Energie F_2 262. — Quantengewicht bei einatomigen Gasen 262. — Quantengewichte bei mehratomigen Gasmolekülen 264. — Innere Freie Energie und Zustandssumme 269. — Das Verhalten von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen 270. — Methoden zur experimentellen Bestimmung der Konstanten i nach dem NERNSTSchen Theorem 272. — Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der i bzw. C 274. — Die scheinbare Chemische Konstante des Eisendampfes bei 2000° 275.	
§ 14. Nichtideale Gase; Gasmischungen	277
Methode der Behandlung 277. — Reaktionen mit nichtidealen reinen Gasen 277. — Bemerkungen über den Molekularzustand der idealisierten Gase 278. — Reaktionen mit Gasmischungen 279. — Das Verhalten idealer Gasmischungen 279. — Extrapolation realer Gasmischungen mittels ihrer Zustandsgleichung 280. — Die restlichen Wärmeeffekte bei reinen realen Gasen 281. — Restliche Wärmeeffekte bei Gasmischungen 281. — Resteffekte und Totaleffekte 282. — Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten 283. — Beziehungen zwischen den Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten 285.	
§ 15. Verdünnte Lösungen	286
Die idealen verdünnten Lösungen 286. — Die chemischen Potentiale der in idealer Verdünnung gelösten Stoffe 287. — Wahl des Grundzustandes für die gelösten Stoffe 288. — Grundzustand und chemisches Potential des Lösungsmittels 289. — Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von Lösungsmittel und gelösten Stoffen in nichtidealen Lösungen 290. — Grundzustand der gelösten Stoffe bei Benutzung anderer Konzentrationseinheiten 291. — Restvolumeneffekte und Restwärmelösungen in verdünnten Lösungen 292. — Ideale oder vollkommene Mischungen 294. — Gemische, die vom idealen Verhalten stark abweichen 295. — Deutung der Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten durch spezielle Vorstellungen über Molekularzustand und Wechselwirkungskräfte 296. — Verdünnte Lösungen dissozierender Stoffe 297.	

	Seite
Kapitel E. Chemische Affinitäten und Gleichgewichtsbedingungen, dargestellt durch meßbare thermodynamische Größen	299
Einleitung	299
§ 16 Aggregatzustände und reine Stoffe	300
I. Zwei Aggregatzustände desselben Stoffes	300
Empirische Phasen 300. — Die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung 300. — NERNSTSche Phasen 302. — Eine (ideale) Gasphase: Dampfdruckformeln 302. — Anwendung der CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Gleichung auf Dampfgleich- gewichte 304. — Dampfdruck bei nichtidealem Verhalten des Gases 305. — Dampfdruckformeln auf Grund von Standarddaten 306. — Umwandlungs- gleichgewicht bei ungleichem Druck beider Phasen 306.	
II. Reaktionen und Gleichgewichte zwischen verschiedenen reinen Stoffen . . .	307
III. Elektrochemische Reaktionen	308
§ 17. Gasmischungen	310
Ideale Gasmischungen: Gleichgewichtskonstante 310. — Reaktionsgleich- gewicht: Das Massenwirkungsgesetz 312. — Ausbeutebestimmungen 313. — Andere Gleichgewichtskonstanten 314. — Kombinationsgesetze der Gleich- gewichtskonstanten 314. — Druck- und Temperaturgang der Gleichgewichts- konstante 315. — Der Absolutwert der Gleichgewichtskonstante 316. — Die Rolle des Kerndralls in Gas- und Heterogengleichgewichten 317; a) Homogen- reaktionen idealer Gase im quasiklassischen Gebiet 317; b) Homogenreaktionen idealer Gase bei quantenmäßiger Rotation 318; c) Reaktionen von idealen Gasen mit kondensierten Phasen 319. — Nichtideale Gase 319. — Gleich- gewichte bei nur fiktiv gehemmten Gasreaktionen 321. — Thermodynamik der seltenen Zustände und astrophysikalische Gleichgewichte 321; a) Relative Menge angeregter Atome 322; b) Ionisierungsgleichgewicht 324.	
§ 18. Gasmischungen und reine Stoffe	327
Aufspaltung der Φ , Gleichgewichtskonstante, Massenwirkungsgesetz 327. — Abtrennung der Druckabhängigkeit 328. — Aufbau der Φ 328. — Anwendung der Phasenregel 329.	
§ 19. Näherungsrechnungen auf Grund des NERNSTSchen Theorems	330
Allgemeine Fragestellung 330. — Reaktionen zwischen festen Stoffen 331. — Allgemeines über die Durchführung der Rechnung, wenn Gasphasen beteiligt sind 332. — Gleichgewicht zwischen festem Stoff und Dampf 332. — Näherungs- formel für allgemeinere Gasgleichgewichte (NERNSTSche Näherungsformel) 333. — Gesetzmäßigkeiten für die Entropie von Flüssigkeiten und Mischphasen 334.	
§ 20. Lösungsvorgänge I. (Grenzfälle und Anschließendes)	335
I. Verdünnte Lösung mit reiner Lösungsmittelsubstanz als Nachbarphase . . .	335
Das Gesetz der Dampfdruckerniedrigung 336. — Das Gesetz der Gefrier- punktserniedrigung und Siedepunkterhöhung 338. — Molekulargewichts- bestimmungen 340. — Die genauen Formeln für die Gefrierpunkterniedrigung 341. — Die Gesetze des osmotischen Drucks 342.	
II. Reiner Fremdstoff als Nachbarphase	345
Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit; HENRYSches Gesetz 346. — Abweichungen vom HENRYSchen Gesetz 347. — Löslichkeit eines reinen Festkörpers 348.	
III. Fremde verdünnte Lösung als Nachbarphase	349
IVa. Gleichartige verdünnte Lösung als 2. Phase; elektromotorische Kräfte . . .	350
IVb. Lösungsreaktionen mit mehreren reinen Phasen; Elektrolytreaktionen . . .	352
§ 21. Allgemeinere μ -Theorie der binären Mischphasen	357
Aktivitäten vollständig mischbarer Flüssigkeiten 357. — Verhalten an den Grenzen $x_2 = 0$ und $x_2 = 1$ 357. — Grenzsteigung und Flüchtigkeit bei großer Verdünnung 361. — Beziehungen zwischen den (a_1, x_1) - und (a_2, x_2) - Kurven 362. — Darstellung durch (μ, x) -Kurven 363. — Theoretisches über das Mittelgebiet 363. — Unvollkommen mischbare Flüssigkeiten 364. — Theoretische Extrapolationen; instabile Mischphasen 365. — Kristalline Mischungen 367. — Ideale verdünnte kristalline Mischungen 367. — Kon- zentriertere Mischkristalle: Benutzung des NERNSTSchen Theorems nach PLANCK 368. — Aktivitäten von Mischkristallen 369. — Auftreten einer	

Mischungslücke; „Unmischbarkeit“ 369. — Auftreten „chemischer Verbindungen“ 370. — Die chemischen Potentiale und Aktivitäten geordneter Mischphasen 372. — Das Grenzesetz für kleine Abweichungen von der Ordnungskonzentration 372. — Behandlung von geordneten Mischphasen, bei denen Konzentrationsabweichungen nicht feststellbar sind 377. — Ordnungszustände bei lückenloser Mischbarkeit 378. — Mischkristalle mit schlechter Ordnung 380. — Unordnungszustände bei unären Kristallen 380.

§ 22. Lösungsvorgänge II.	381
Einleitung 381. — Übersicht 381. — Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen binärer Zweiphasensysteme, zweckmäßig aufgeteilt 382. — Formulierung der beiden Hauptprobleme 383.	
a) Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke (Partialdrucke) von den Konzentrationen	384
Die Dampfdruckkurven kondensierter Mischphasen in der Nähe von $x_1 = 1$ 384. — Die Dampfdruckkurven vollständig mischbarer binärer Systeme 386. — Dampfdrucke geordneter Mischphasen 388. — Anwendung auf Ordnungsphasen 1 : 1 390. — (p, x)-Kurven beim Gleichgewicht zweier nicht gasförmiger Phasen 391. — Temperaturabhängigkeit der allgemeinen (p, x)-Kurven 391.	
b) Die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperaturen von den Konzentrationen Siedetemperaturen von Mischphasen 391. — Die Zusammensetzung der Dampfphase 392. — Schmelz- und Umwandlungskurven 393. — Schmelzkurven fast reiner Stoffe ($x_1 \cong 1$) 393. — Die Konstanten der Schmelzpunktsbeeinflussung 396. — Löslichkeitskurven fast reiner Stoffe 396. — Bezugskonzentrationen in allgemeinen Fällen 398. — Geordnete Mischphasen 399. — Die (l)-Schmelzkurve einer streng geordneten Mischphase 400. — Spezialfall: die Schmelze ist eine geordnete Mischphase 402. — Vergleich mit der Erfahrung 403. — Druckabhängigkeit der (l)-Kurven 404. — Die (s)-Kurven von Mischphasen großer Ordnungstendenz (Gitterstörungen) 405. — Vergleich mit der Erfahrung 406. — Weitere Bemerkungen zum Problem der Mischkristallschmelzkurven 407. — (s)- und (s')-Umwandlungskurven beliebiger binärer kristalliner Phasen 410. — Gleichgewicht zweier stark geordneter Mischphasen 411. — Eine stark geordnete Mischphase und eine fast reine Kristallphase 412.	391
§ 23. Wechselwirkung gelöster Stoffe	413
Einführung 413. — Aufbau thermodynamik höherer Mischphasen 414. — Geringer Zusatz eines dritten Stoffes 415. — Mehrstoffmischungen ohne Wechselwirkung 417. — Reaktionen von sonst nicht in Wechselwirkung stehenden Bestandteilen einer Mischung. Massenwirkungsgesetz 418. — Assoziation und Dissoziation verdünnter Fremdstoffe in Lösungen 419. — Aktivitäten verdünnter Lösungen nach dem Massenwirkungsgesetz 420. — Gleichgewicht mit einer festen Fremdphase. Das Löslichkeitsprodukt 421. — Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten 422. — Dissoziation des Lösungsmittels 423. — Der Neutralisierungsvorgang 424. — Hydrolyse, Solvolyse 425. — Elektrische Wechselwirkung der Ionen verdünnter starker Elektrolyte (DEBYE-HÜCKEL-Theorie) 427. — Die Verdünnungswärmen starker Elektrolyte 431. — Kompliziertere Ionenwechselwirkungen in Elektrolytlösungen 432. — Chemische Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel: Hydratation, Solvatation 435. — Vergleich der verschiedenen Effekte bei Elektrolyten. Prüfung an der Erfahrung 437. — Aussalzeffekt 439. — Besonderheiten in nichtwässrigen Lösungsmitteln 440. — Bemerkung über die allgemeine statistische Behandlung von Mischungen 442.	
§ 24. Schlußbemerkungen zu Kapitel E	443
Umkehr der Problemstellung 443. — Extrapolationen 443. — Voraussage unbekannter Affinitäten und Gleichgewichte 444. — Quersammenhänge; besondere Rolle des osmotischen Druckes 444. — Anschaulichkeit des Aktivitätsbegriffes 445. — Berechnung von Wärme- und Volumeffekten aus Arbeiten oder Gleichgewichten 445. — Der KIRCHHOFFsche Problemkreis 446. — Kombinationsreaktionen 447.	
Kapitel F. Gleichgewichtsbedingungen höherer Ordnung und Phasenstabilität.	447
§ 25. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten	447
Einleitung 447. — Die besondere Rolle der Energiefunktion für die Gleichgewichtsbedingungen höherer Ordnung 448. — Die allgemeinen charak-	

teristischen Funktionen 449. — Die Gleichgewichtsbedingungen erster Ordnung für beiderseitig veränderliches Gleichgewicht 450. — Spezielle Eigenschaften des äußeren Systems und ihre allgemeinere Bedeutung 452. — Die Gleichgewichtsbedingungen 2. Ordnung 453. — Interpretation und weitere Umformung der Gleichgewichtsbedingungen 2. Ordnung 455. — Beispiele für die Vorzeichengleichheit der Änderungen von Extensitätsvariablen und zugehörigen Intensitätsvariablen 458; 1. Entropie und Temperatur 458; 2. Volum und Druck 458; 3. Teilchenzahl und chemisches Potential 458. — Indifferentes Gleichgewicht 459. — Bedingungen des ungehemmten Gleichgewichts gegenüber beliebig abgeänderten Zuständen 459; 1. Einbeziehungsmethode 460; 2. Grenzeffektmethode 460. — Phaseninstabile Systeme 462. — Geometrische Darstellung der Gleichgewichtsbedingungen höherer Ordnung 463.	
§ 26. Phasenstabilität in Einstoffsystemen	464
Entropie und Volum als unabhängige Variablen 464. — Temperatur und Volum als unabhängige Variablen 465. — Koexistente Phasen 466. — Graphische Darstellung mit Hilfe der Freien Energie. Abhängigkeit vom Volumen 467. — Koexistenz mit festen Phasen 468. — Darstellung der Koexistenzbedingungen in Abhängigkeit von Temperatur und Volum 469. — Kritische Phase 470. — Temperatur und Druck als unabhängige Variablen 471. <i>G-p</i> -Diagramm für weitere Phasen 472. — Einfluß der Temperatur bei gegebenem Druck 473. — Verschiedene Modifikationen in der festen Phase (Allotropie: Monotropie und Enantiotropie) 474. — Methoden zur quantitativen Ausarbeitung des <i>G-T</i> -Diagramms 475. — Graphische Darstellung von <i>G</i> in Abhängigkeit von Temperatur und Druck 475.	
§ 27. Phasenstabilität in Mehrstoffsystemen	476
Wahl der unabhängigen Variablen 476. — Temperatur, Volum und Molenbruch der einen Komponente als unabhängige Variablen 477. — Temperatur, Druck und Molenbruch der einen Komponente als unabhängige Variablen 479. — Stabilität von Mischphasen ausgezeichneter Zusammensetzung (chemische Verbindungen; geordnete Mischphasen) 481. — Anwendungsbeispiel 483. — Stabilitätsbedingung für geordnete Mischphasen 484. — <i>T-p-x</i> -Phasendiagramme für Zweistoffsysteme 484. — Dreistoffsysteme 485. — Allgemeine Bemerkungen über die Darstellung von Mehrphasengleichgewichten 485.	
§ 28. Das LE CHATELIER-BRAUNSCHE Prinzip	486
Fragestellung 486. — Ableitung des Prinzips von LE CHATELIER-BRAUN 487. — Beispiele zum Prinzip von LE CHATELIER-BRAUN 491. — Wärmeeffekte bei Volum- bzw. Druckänderungen 491. — Änderungen eines chemischen Gleichgewichts mit der Temperatur 492. — Fall des indifferenten Gleichgewichts 494. — Änderung eines chemischen Gleichgewichts mit dem Druck 494. — Änderung eines chemischen Gleichgewichts durch Stoffzusätze 495. — Weitere Anwendungen 497.	
Kapitel G. Veränderungen bei währendem Gleichgewicht	498
§ 29. Allgemeine Kennzeichnung der Veränderungen bei währendem Gleichgewicht Fragestellung 498. — Eine geometrische Veranschaulichung 498. — Allgemeine analytische Formulierung 500 — Der Fall der Durchgangsreaktionen 501. — Umkehr der Fragestellung 501.	498
§ 30. Veränderungen bei währendem Gleichgewicht in Einstoffsystemen.	502
Übersicht 502. — CLAUDIUS-CLAPEYRONSCHE Formel für Einstoffsysteme 502. — Temperaturabhängigkeit der spezifischen Volume koexistenter Phasen 503. — Spezifische Wärme koexistenter Phasen 505. — Verhalten gesättigter Dämpfe bei vorgegebener Änderung des Volums 506. — Verhalten engerer Zweiphasensysteme im währenden Gleichgewicht 507. — Dreiphasengleichgewichte in Einstoffsystemen 508.	
§ 31. Veränderungen bei währendem Gleichgewicht in Mehrstoffsystemen	509
Allgemeines über Zweiphasengleichgewichte in Zweistoffsystemen 509. — Die Zusammensetzung der koexistenten Phasen als Funktion der Temperatur 510. — Neigungen der Solidus- und Liquidus-Kurven 512. — Koexistenzkurven von zwei flüssigen (oder festen) Phasen 514. — Die Zusammensetzung der beiden koexistenten Phasen als Funktion des Druckes 516. — Temperaturabhängigkeit des Koexistenzdrucks für konstante Zusammensetzung der einen	

koexistenten Phase 517. — Dreiphasengleichgewicht in Zweistoffsystemen 518. — Die allgemeine CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung für vollständige Systeme 520. — Einige spezielle Anwendungen der allgemeinen CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung für vollständige Zweikomponentensysteme 522; 1. Stöchiometrisch zusammengesetzte Phasen 522; 2. Zwei reine Phasen, eine Mischphase 523; 3. Eine reine Phase, eine geordnete Mischphase, eine ungeordnete Mischphase 524. — Verhalten engerer Mehrphasensysteme mit zwei Komponenten 525. — Engere Zweiphasengleichgewichte 526. — Graphische Diskussion der Veränderungen in einem engeren Zweistoffsystem bei konstantem Druck 527. — Mehrphasige Zweistoffsysteme mit variablen Gesamtmengen (Theorie der fraktionierten Destillation) 531. — Ausgangsdaten und Folgerungen beim Studium wählender Phasengleichgewichte 535. — Drei- und Mehrstoffsysteme 538.

Kapitel H. Beispiele zur Anwendung der chemischen Thermodynamik	541
I. Reaktionen zwischen reinen Phasen	542
A. Einstoffsysteme	542
1. Beispiel: Die Tripelpunkte des Wassers	542
2. Beispiel: Berechnung der Standard-Bildungsarbeiten und -wärmen von Eis und Wasserdampf aus denen des flüssigen Wassers	543
a) Das Gefrieren des Wassers unter Normalbedingungen 543. — b) Die Verdampfung des Wassers unter Normalbedingungen 544. — c) Berechnung von Grundwärmestönungen ΔH aus beobachteten Verdampfungswärmen Δ bei nichtidealem Gasverhalten. Extrapolation auf andere Temperaturen 545.	
3. Beispiel: Berechnung der Chemischen Konstante des Wasserdampfes	547
B. Mehrstoffsysteme	550
4. Beispiel: Die Reaktion $\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$	550
5. Beispiel: Die Reaktionen $[\text{Chinhydron} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Hydrochinon}]$ und $[2\text{Chinon} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Chinhydron}]$	552
6. Beispiel: Die thermische Dissoziation des Calciumcarbonats	556
a) Temperaturgang des Zersetzungsdruckes aus Wärmemessungen 556. — b) Bestimmung des absoluten Zersetzungsdruckes nach dem NERNSTschen Theorem 558. — c) Anwendung der NERNSTschen Näherungsformel 561.	
II. Reaktionen mit Gasgemischen	561
7. Beispiel: Die Wasserbildung aus den Elementen	561
a) Benutzung eines konventionellen Ausgangszustandes 562. — b) Verwendung des absoluten Nullzustandes und des NERNSTschen Theorems 565. — c) Verwendung der NERNSTschen Näherungsformel 567.	
8. Beispiel: Die Bildung von Stickoxyd aus Luft	567
9. Beispiel: Die Ammoniaksynthese aus den Elementen	569
a) Temperatur- und Druckeinfluß auf Gleichgewicht und Ausbeute bei Annahme von idealem Gasverhalten der Reaktionsteilnehmer 569. — b) Die Beeinflussung der Ausbeute durch die Abweichungen vom idealen Gasverhalten 572. — c) Die NERNSTsche Näherungsformel 574.	
10. Beispiel: Die Verbrennung der Kohle	574
11. Beispiel: Maximale Verbrennungstemperaturen	579
III. Reaktionen mit Lösungen	583
12. Beispiel: Benzol-Naphthalin-Gemische	583
13. Beispiel: Wässerige Mannit- und Rohrzuckerlösungen	587
14. Beispiel: Verteilung von Benzoesäure zwischen Wasser und Benzol	590
15. Beispiel: Wässerige Essigsäure-Natriumacetat-Lösungen	593
16. Beispiel: Beeinflussung der Hydrolyse von Salzen dreiwertiger Basen durch Zugabe von Neutralsalzen	596
17. Beispiel: Aktivität wässriger HCl-Lösungen	599
a) Bestimmung der Aktivität aus EMK-Messungen 599. — b) Bestimmung der Aktivität aus Gefrierpunktmessungen 601. — c) Normalpotential und Standardbildungsarbeit 603.	
18. Beispiel: Der Bleiakкумулятор	603
Namenverzeichnis	607
Sachverzeichnis	609
Übersicht der wichtigeren Bezeichnungen	617