

37 Van der Waals-Gas

Das van der Waals-Gas wird als ein Modell für den Phasenübergang gasförmig-flüssig vorgestellt und untersucht. Van der Waals hat dieses Modell 1873 in seiner Doktorarbeit eingeführt. Die thermische Zustandsgleichung wird durch die so genannte Maxwellkonstruktion ergänzt. Dann erklärt das van der Waals-Modell die Existenz einer Dampfdruckkurve $P_d(T)$, die in einem kritischen Punkt endet, und eine Reihe von Eigenschaften des Phasenübergangs gasförmig-flüssig.

Die Eigenschaften des *van der Waals-Gases* sind durch die Zustandsgleichungen

$$P = P(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (37.1)$$

$$E = E(T, V, N) = N e(T) - N \frac{a}{v} \quad (37.2)$$

gegeben. Hierbei ist $v = V/N$, und a und b sind positive Parameter. Wir übernehmen die thermische Zustandsgleichung (auch van der Waals-Gleichung genannt) aus (28.29). In der kalorischen Zustandsgleichung (28.37) haben wir den volumenunabhängigen Term $3Nk_B T/2$ durch $N e(t)$ ersetzt; damit lassen wir mögliche Rotations- oder Vibrationsbeiträge mehratomiger Moleküle zu.

Wir hatten die Gleichungen (37.1) und (37.2) in Kapitel 28 für ein verdünntes klassisches Gas abgeleitet. Dabei wurden die Parameter a und b mit der mikroskopischen Wechselwirkung $w(r)$ verknüpft. Die Absenkung des Drucks um a/v^2 wird durch den attraktiven Teil der Wechselwirkung verursacht. Das endliche Eigenvolumen der Atome (also der repulsive Teil der Wechselwirkung) führt dazu, dass pro Teilchen effektiv nur das Volumen $v - b$ zur Verfügung steht.

Die Ableitung in Kapitel 28 war an die Voraussetzung hinreichender Verdünnung (insbesondere $v \gg b$) gebunden. Wir sehen jetzt von dieser Voraussetzung ab, betrachten (37.1) und (37.2) als phänomenologische Gleichungen und diskutieren sie für alle möglichen Werte von T und v . Für mäßige Verdünnung kann die mikroskopische Ableitung aus Kapitel 28 als Plausibilitätsargument für die Zustandsgleichungen angesehen werden. Im Grenzfall $v \rightarrow b$ werden die Voraussetzungen dieser Ableitung eklatant verletzt. Die Gleichung (37.1) ist aber so konstruiert, dass sie für $v \rightarrow b$ ein plausibles Verhalten (nämlich $P \rightarrow \infty$) zeigt. Unter Berücksichtigung des endlichen Eigenvolumens der Atome entspricht dies dem Verhalten des idealen Gases ($P = k_B T/v \rightarrow \infty$ für $v \rightarrow 0$).

In Abbildung 37.1 sind verschiedene Isothermen im P - v -Diagramm skizziert. Gegenüber dem idealen Gas mit $P = k_B T/v$ sind die Isothermen um b nach rechts

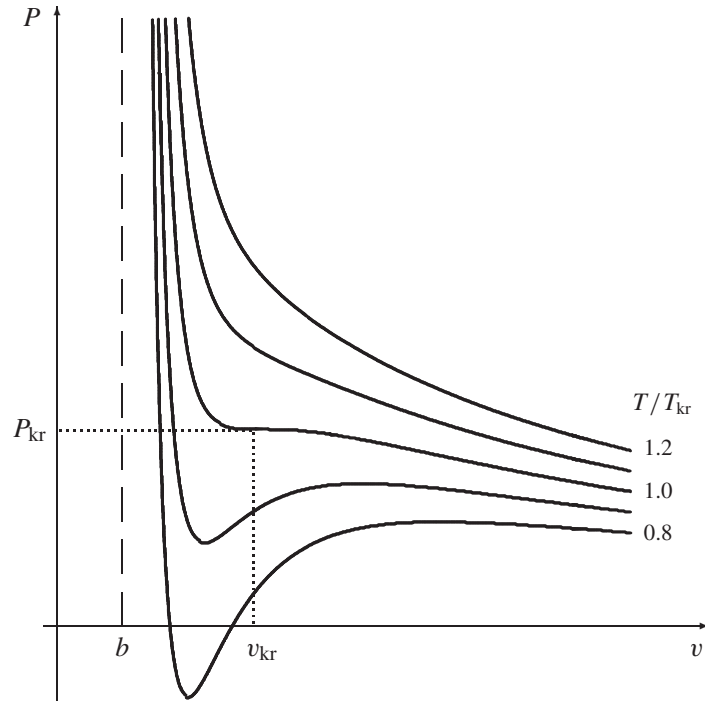


Abbildung 37.1 Isothermen des van der Waals-Gases für einige Werte von T/T_{kr} . Für $T > T_{\text{kr}}$ fallen die Isothermen monoton ab, für $T < T_{\text{kr}}$ haben sie ein Minimum und ein Maximum.

verschoben, $k_{\text{B}}T/v \rightarrow k_{\text{B}}T/(v - b)$. Außerdem führt der Term $-a/v^2$ zu einer Absenkung des Drucks. Für hohe Temperaturen ist dieser Term klein gegenüber $k_{\text{B}}T/(v - b)$ und es kommt nur zu einer geringen Verformung der monoton abfallenden Isotherme. Für niedrige Temperaturen führt der Term $-a/v^2$ dagegen zu einem Umbiegen der Isotherme bei sinkendem v ; die Isotherme hat ein Maximum. Wegen $P \rightarrow \infty$ für $v \rightarrow b$ muss die Isotherme schließlich wieder nach oben gehen; zwischen dem Maximum und $v = b$ hat sie daher ein Minimum.

Da die Isothermen stetig ineinander übergehen, gibt es genau eine Isotherme, für die das Minimum und Maximum zusammenfallen, bevor sich für höhere Temperaturen der monoton abfallende Verlauf ergibt. Diese Isotherme hat dann einen waagerechten Wendepunkt. Die Temperatur dieser Isotherme wird mit T_{kr} bezeichnet, die Koordinaten des Wendepunkts mit P_{kr} und v_{kr} .

Üblicherweise sind experimentell der Druck P und die Temperatur T vorgegeben. Das Volumen $v(T, P)$ des van der Waals-Gases ergibt sich in Abbildung 37.1 als Schnittpunkt der Horizontalen $P = \text{const.}$ mit der Isothermen T . Für eine Isotherme mit Minimum und Maximum kann es drei Schnittpunkte geben, also drei Lösungen für v . Damit stellt sich die Frage, was diese Lösungen bedeuten und welche Lösung im Gleichgewichtszustand tatsächlich vorliegt.

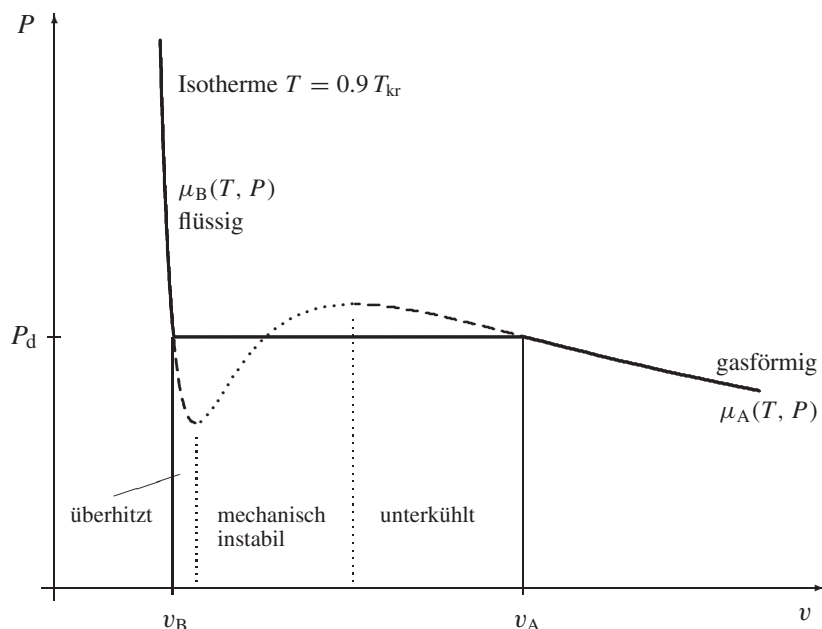


Abbildung 37.2 Phasenübergang im van der Waals-Modell: Der linke Teil der Isotherme entspricht der flüssigen Phase, der rechte der gasförmigen. Der horizontale Teil beschreibt den Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase; längs der Horizontalen wächst der Gasanteil von 0% auf 100%. Die Lage der Horizontalen ist dadurch bestimmt, dass die mit der theoretischen Isothermen (gestrichelt und gepunktet eingezeichnet) eingeschlossenen Flächen gleich groß sind.

Maxwellkonstruktion

Die Kompressibilität muss immer positiv sein:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0, \quad \text{also} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (37.3)$$

Ein System mit $\kappa_T < 0$ wäre mechanisch instabil, weil es für eine kleine Volumenschwankung keine rücktreibende Kraft gibt. Daher schließen wir in Abbildung 37.1 alle Isothermenabschnitte mit positiver Steigung als unphysikalisch aus.

In Abbildung 37.2 ist eine einzelne Isotherme im P - v -Diagramm gezeigt. Wenn wir den Bereich mit positiver Steigung (gepunktet) ausschließen, hat eine Horizontale zwischen Minimum und Maximum immer noch zwei Schnittpunkte. Die linke Lösung bezeichnen wir mit $v_B(T, P)$ und die rechte mit $v_A(T, P)$. Auf den beiden Teilen der Isotherme bezeichnen wir das chemische Potenzial gemäß

$$\mu_A(T, P) = \mu(v_A(T, P), T), \quad \mu_B(T, P) = \mu(v_B(T, P), T) \quad (37.4)$$

Für hinreichend niedrigen Druck gibt es in Abbildung 37.2 nur eine Lösung, nämlich die mit μ_A . Hier unterscheidet sich die Isotherme nur wenig von der des idealen

Gases; dieser Teil der Lösung beschreibt daher die gasförmige Phase. Für hinreichend hohen Druck gibt es ebenfalls nur eine Lösung, und zwar die mit μ_B . Für diesen Teil der Isotherme gilt $v = \mathcal{O}(b)$; dies kennzeichnet die flüssige Phase, in der das Volumen pro Teilchen von der Größenordnung des Eigenvolumens ist. Wir können die beiden Zweige der Isotherme also den Phasen *gasförmig* und *flüssig* zuordnen.

Für eine Isotherme mit Maximum und Minimum zeigen wir, dass die Gleichung

$$\mu_A(T, P_d) = \mu_B(T, P_d) \quad (37.5)$$

genau eine Lösung hat. Dies bedeutet, dass es einen bestimmten Druck $P = P_d(T)$ gibt, an dem die beiden Phasen im Gleichgewicht sind.

Wir verwenden die Relation $\mu = G/N = F/N + PV/N = f + Pv$; dabei ist $f = F/N$ die freie Energie pro Teilchen. Hiermit wird (37.5) zu

$$f_B - f_A = P_d(v_A - v_B) \quad (37.6)$$

Die Differenz $f_B - f_A$ kann alternativ auch durch Integration entlang der Isotherme bestimmt werden:

$$f_B - f_A = f(T, v_B) - f(T, v_A) = \int_{v_A}^{v_B} dv \frac{\partial f(T, v)}{\partial v} = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v) \quad (37.7)$$

Dabei ist $P(T, v)$ aus (37.1) einzusetzen, also die gestrichelte und gepunktete Kurve in Abbildung 37.2. Diese Kurve beschreibt keine Gleichgewichtszustände, sie kann aber dazu benutzt werden, um die Differenz der freien Energien zwischen Gleichgewichtszuständen zu berechnen. Aus den letzten beiden Gleichungen folgt

$$P_d(v_A - v_B) = \int_{v_B}^{v_A} dv P(T, v) \quad (37.8)$$

Im P - v -Diagramm von Abbildung 37.2 ist die linke Seite die Rechteckfläche unter der Horizontalen $P = P_d(T)$. Die rechte Seite ist dagegen die Fläche unter der Isotherme $P(T, v)$ (gestrichelte und gepunktete Kurve). Damit müssen die beiden Flächenstücke, die die Isotherme mit der Horizontalen einschließt, gleich groß sein. Für eine Isotherme mit einem Maximum und einem Minimum legt diese *Maxwell-konstruktion* die Lage der Horizontalen $P = P_d(T)$ eindeutig fest.

Für $P = P_d$ gilt $\mu_A = \mu_B$. Das Verhalten der chemischen Potentiale in der Umgebung dieser Stelle folgt aus der Duhem-Gibbs-Relation (20.15),

$$\frac{\partial \mu_A(T, P)}{\partial P} = v_A = v_{\text{gas}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu_B(T, P)}{\partial P} = v_B = v_{\text{flüss}} \quad (37.9)$$

Wegen $v_{\text{gas}} > v_{\text{flüss}}$ ist die Steigung von μ_A größer als die von μ_B . Dies erklärt das in Abbildung 37.3 links gezeigte Verhalten. Das zugehörige Verhalten von $v(T, P)$ ergibt sich aus dem Sprung um $v_{\text{gas}} - v_{\text{flüss}}$ und der Bedingung $\partial v / \partial P < 0$, Abbildung 37.3 rechts.

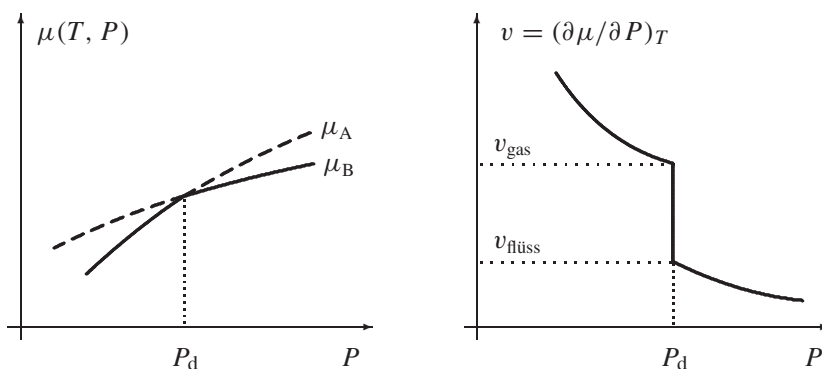


Abbildung 37.3 Am Übergangspunkt sind die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich groß, sie haben aber verschiedene Steigungen als Funktion vom Druck (links). Im Gleichgewicht liegt jeweils die Phase mit dem niedrigeren μ vor. Die Ableitung des chemischen Potentials (durchgezogene Linie im linken Teil) ergibt das im rechten Teil gezeigte Volumen v . Der rechte Teil entspricht Abbildung 37.2 mit vertauschtem P und v .

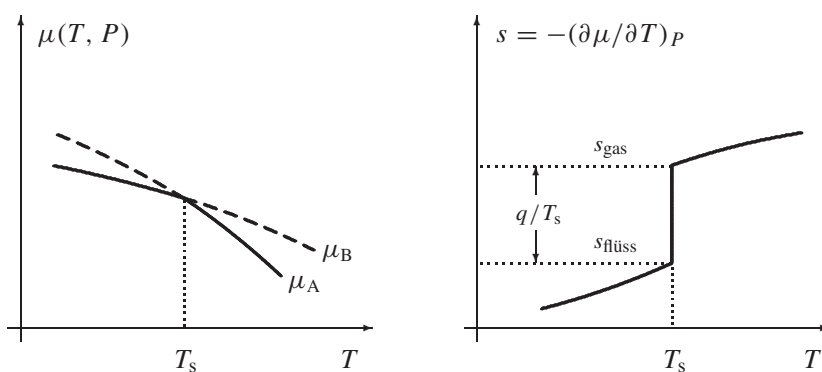


Abbildung 37.4 Am Übergangspunkt sind die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich groß, sie haben aber verschiedene Steigungen als Funktion von der Temperatur (links). Im Gleichgewicht liegt jeweils die Phase mit dem niedrigeren μ vor. Die Ableitung des chemischen Potentials (durchgezogene Linie) ergibt die im rechten Teil gezeigte Entropie s . Der Sprung der Entropie am Übergangspunkt bestimmt die Übergangswärme q .

Aus der Gleichgewichtsbedingung $\mu(T, P) = \text{minimal}$ folgt

$$\mu(T, P) = \begin{cases} \mu_A(T, P) & (P \leq P_d(T)) \\ \mu_B(T, P) & (P \geq P_d(T)) \end{cases} \quad (37.10)$$

Die physikalische Isotherme ist die in Abbildung 37.2 gezeigte, durchgezogene Linie. Der folgende quasistatische Prozess verläuft entlang dieser Isotherme: Wir starten in der Gasphase A und erhöhen bei konstanter Temperatur langsam den Druck. Dabei bewegt sich das System entlang dem rechten Teil der Isotherme. Genau bei $P = P_d$ sind die Phasen A und B im Gleichgewicht. Die infinitesimale Druckänderung von $P_d - \epsilon$ zu $P_d + \epsilon$ (mit beliebig kleinem ϵ) führt zur kontinuierlichen Umwandlung von zunächst 100% Gas in 100% Flüssigkeit. Dabei schrumpft das Volumen von v_A auf v_B , und die Verdampfungsenthalpie wird an das Wärmebad (das $T = \text{const.}$ garantiert) abgegeben. Die Gleichgewichtszustände, die das System dabei durchläuft, ergeben die in Abbildung 37.2 eingezeichnete Horizontale. Bei weiterer Druckerhöhung bewegt sich das System dann entlang dem linken, steilen Teil der Isotherme. Die Änderung des chemischen Potentials bei dem betrachteten Prozess (Druckerhöhung über den Punkt $P = P_d$ hinweg) ist in Abbildung 37.3 links gezeigt.

Im Bereich der mehrfachen Lösung ist die theoretische Isotherme durch die Horizontale $P = P_d(T)$ zu ersetzen, Abbildung 37.2. Durch diese Vorschrift werden die Isothermen (37.1) in wohldefinierter und begründeter Weise abgeändert. In dem Bereich der so geänderten Isothermen hatten wir bereits den Teil mit positiver Steigung (gepunktet) wegen mechanischer Instabilität als unphysikalisch verworfen. Daneben fallen jetzt auch noch Teile (gestrichelt) mit negativer Steigung weg, weil sie das jeweils höhere chemische Potenzial haben. Sie entsprechen daher nicht dem Gleichgewichtszustand, sind also thermodynamisch instabil. Solche Nichtgleichgewichtszustände können aber unter bestimmten Bedingungen vorübergehend erreicht werden. Diese metastabilen Zustände werden als überhitzte Flüssigkeit (Siedeverzug) oder unterkühltes Gas bezeichnet.

Verdampfungsenthalpie

Die Verdampfungsenthalpie ist die Wärme Q , die das System auf dem Weg von der Temperatur $T_s - \epsilon$ nach $T_s + \epsilon$ bei konstantem Druck aufnimmt. Mit $dH = T dS + V dP$ und $dP = 0$ erhalten wir

$$Q = \int_{T_s - \epsilon}^{T_s + \epsilon} T dS = \int_{T_s - \epsilon}^{T_s + \epsilon} dH = H_A - H_B \quad (37.11)$$

Die Enthalpien H_A und H_B sind an der betrachteten Stelle T, P der Dampfdruckkurve zu nehmen. Nach (37.2) gilt für die Enthalpie pro Teilchen

$$h = \frac{H}{N} = \frac{E + PV}{N} = e(T) - \frac{a}{v} + Pv \quad (37.12)$$

Damit erhalten wir die Verdampfungsenthalpie $q = Q/N$ pro Teilchen:

$$q = h_A - h_B = \frac{a}{v_B} - \frac{a}{v_A} + P(v_A - v_B) \approx \frac{a}{v_{\text{flüss}}} + P v_{\text{gas}} \quad (37.13)$$

Für $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{flüss}}$ haben wir das Ergebnis vereinfacht. Der Term $a/v_{\text{flüss}}$ ist die Energie, die zugeführt werden muss, die Atome aus dem attraktiven Bereich der gegenseitigen Wechselwirkung zu lösen. Der zweite Term $P v_{\text{gas}}$ ist die bei konstantem Druck zu leistende Ausdehnungsarbeit. Diese Aussagen beziehen sich auf den Übergang von der Flüssigkeit zum Gas.

Das van der Waals-Modell liefert eine endliche Verdampfungsenthalpie, also einen Sprung in der Entropie. Hieraus und aus $\partial s/\partial T > 0$ folgt das in Abbildung 37.4 rechts skizzierte Verhalten von s am Übergangspunkt. Im linken Teil ist die zugehörige Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Temperatur gezeigt. Nach der Klassifizierung aus Kapitel 35 handelt es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung.

Kritischer Punkt

Für eine Isotherme mit Minimum und Maximum ergibt die Maxwellkonstruktion den Druck des Phasenübergangs, also einen Punkt der Dampfdruckkurve. Wie für Abbildung 37.1 diskutiert, rücken Minimum und Maximum der Isotherme für steigende Temperatur näher zusammen. Es gibt dann genau eine Isotherme $T = T_{\text{kr}}$, bei der sie zusammenfallen. Für $T \rightarrow T_{\text{kr}}$ (und $T \leq T_{\text{kr}}$) geht die Länge der Horizontalen in Abbildung 37.2 gegen null. Dies bedeutet

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{flüss}} = v_A - v_B \xrightarrow{T \rightarrow T_{\text{kr}}} 0, \quad q = T(s_A - s_B) = h_A - h_B \xrightarrow{T \rightarrow T_{\text{kr}}} 0 \quad (37.14)$$

Bei $T = T_{\text{kr}}$ ist $\partial\mu(T, P)/\partial T$ damit stetig, und der Phasenübergang 1. Ordnung (für $T < T_{\text{kr}}$) wird am kritischen Punkt zu einem Übergang 2. Ordnung. Oberhalb des kritischen Punkts ($T > T_{\text{kr}}$ oder $P > P_{\text{kr}}$) gibt es keinen diskreten Phasenübergang mehr; die Veränderungen in der Struktur hängen dann stetig von T und P ab. Dies bedeutet, dass die Dampfdruckkurve bei $T = T_{\text{kr}}$ endet. Dieser Endpunkt heißt *kritischer Punkt*; die Größen an diesem Punkt werden mit dem Index kr für *kritisch* bezeichnet. Das van der Waals-Modell erklärt die Existenz eines kritischen Punkts.

Wir bestimmen die Isotherme, für die Maximum und Minimum zusammenfallen. Der kritische Punkt liegt dort, wo die Extrema zusammenfallen. An dieser Stelle hat diese Isotherme einen waagerechten Wendepunkt, der durch folgende drei Gleichungen definiert ist:

$$P(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (37.15)$$

Diese drei Gleichungen legen die drei Größen P , T und v fest (Aufgabe 37.1):

$$v_{\text{kr}} = 3b, \quad k_B T_{\text{kr}} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad P_{\text{kr}} = \frac{a}{27 b^2} \quad (37.16)$$

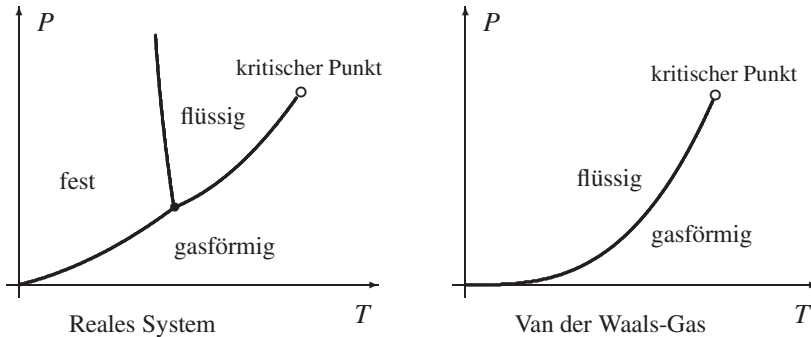


Abbildung 37.5 Vergleich des Phasendiagramms eines realen Systems mit dem des van der Waals-Gases. Das van der Waals-Modell erklärt die Existenz der Dampfdruckkurve und des kritischen Punkts, und beschreibt die zugehörigen Phasenübergänge qualitativ richtig.

Die Größen a und b hängen von der Wechselwirkung zwischen den Atomen oder Molekülen ab. Ein solcher Zusammenhang wurde in (28.26) hergestellt; allerdings benutzen wir das van der Waals-Modell hier außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Ableitung aus Kapitel 28.

Aus (37.16) folgt

$$\frac{P_{kr} v_{kr}}{k_B T_{kr}} = \frac{3}{8} = 0.375 \tag{37.17}$$

Die experimentellen Werte sind meist etwas kleiner:

$$\left(\frac{P_{kr} v_{kr}}{k_B T_{kr}} \right)_{exp} = \begin{cases} 0.230 & \text{Wasser (H}_2\text{O)} \\ 0.291 & \text{Argon (Ar)} \\ 0.292 & \text{Sauerstoff (O}_2\text{)} \\ 0.304 & \text{Wasserstoff (H}_2\text{)} \\ 0.308 & \text{Helium (}^4\text{He)} \end{cases} \tag{37.18}$$

Wenn man T , P und v auf die kritischen Größen bezieht,

$$P^* = \frac{P}{P_{kr}}, \quad T^* = \frac{T}{T_{kr}}, \quad v^* = \frac{v}{v_{kr}} \tag{37.19}$$

dann wird (37.1) zu der dimensionslosen Gleichung

$$P^* + \frac{3}{v^{*2}} = \frac{8 T^*}{3 v^* - 1} \tag{37.20}$$

Viele Gase weichen von dieser Form der van der Waals-Gleichung um weniger als 10% ab; insofern ist das van der Waals-Gas ein bemerkenswert gutes Modell. Die Allgemeingültigkeit in der Form (37.20) wird auch als Gesetz der korrespondierenden Zustände bezeichnet: Relativ zu den kritischen Größen verhalten sich die Zustände verschiedener Systeme ähnlich.

Zusammenfassung

Abbildung 37.5 vergleicht das Phasendiagramm des van der Waals-Gases mit dem realer Stoffe. Das van der Waals-Modell erklärt die Existenz einer Dampfdruckkurve und des kritischen Punkts. Der Übergang gasförmig-flüssig wird qualitativ richtig wiedergegeben (2. Ordnung am kritischen Punkt, 1. Ordnung darunter und kein Phasenübergang darüber). Aus der Abbildung 37.1 und der Maxwellkonstruktion lässt sich ablesen, dass bei höherer Temperatur der Übergangsdruck P_d ebenfalls höher ist; die Dampfdruckkurve hat also eine positive Steigung, $dP_d/dT > 0$. In diesem Modell gibt es jedoch keine feste Phase; dem Verlauf der Dampfdruckkurve für tiefe Temperaturen kommt daher keine praktische Bedeutung zu.

Insgesamt ist das van der Waals-Gas ein bemerkenswertes Modell, das wesentliche Züge des Phasenübergangs flüssig-gasförmig realer Systeme wiedergibt.

Aufgaben

37.1 Dimensionslose van der Waals-Gleichung

Bestimmen Sie die kritischen Werte v_{kr} , T_{kr} und P_{kr} , für die folgende drei Gleichungen erfüllt sind:

$$P(T, v) = -\frac{a}{v^2} + \frac{k_{\text{B}}T}{v-b}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (37.21)$$

Schreiben Sie die van der Waals-Gleichung für die Größen $P^* = P/P_{\text{kr}}$, $T^* = T/T_{\text{kr}}$ und $v^* = v/v_{\text{kr}}$ an.

37.2 Van der Waals-Gleichung für Stickstoff

Für Stickstoff sind die experimentellen kritischen Werte $T_{\text{kr}} = 126.2 \text{ K}$ und $P_{\text{kr}} = 33.9 \text{ bar}$. Bei Normaldruck $P_0 \approx 1 \text{ bar}$ siedet Stickstoff bei $T_0 \approx 77.4 \text{ K}$. Die zugehörige Umwandlungsenthalpie ist $q_{\text{exp}} = 5.6 \text{ kJ/mol}$.

Auf diesen Phasenübergang wird nun das van der Waals-Modell angewendet: Bestimmen Sie zunächst die numerischen Werte der Volumina v_{A}^* (gasförmig) und v_{B}^* (flüssig), bei denen der Übergang erfolgt. Überprüfen Sie dann, ob die Maxwellkonstruktion für den Übergang bei P_0 , T_0 erfüllt ist, und schätzen Sie die Umwandlungsenthalpie q ab.

37.3 Energie und Entropie des van der Waals-Gases

Zeigen Sie, dass die Energie pro Teilchen für das van der Waals-Gas von der Form

$$e(T, v) = \frac{E(T, V, N)}{N} = u(T) - \frac{a}{v} \quad (37.22)$$

ist; dabei ist $u(T)$ eine unbekannte Funktion. Bestimmen Sie hieraus die Entropie $s(T, v)$ pro Teilchen. Zeigen Sie, dass man mit dieser Entropie die Umwandlungsenthalpie

$$q = T(s_{\text{A}} - s_{\text{B}}) = h_{\text{A}} - h_{\text{B}} = \frac{a}{v_{\text{B}}} - \frac{a}{v_{\text{A}}} + P(v_{\text{A}} - v_{\text{B}})$$

bestimmen kann.

37.4 Dieterici-Gas

Ein Gas genüge der so genannten Dieterici-Zustandsgleichung:

$$P \exp\left(\frac{\alpha}{vRT}\right) (v - \beta) = RT \quad (\text{Dieterici-Gas})$$

Dabei ist $v = V/v$ das Volumen pro Mol, und α und β sind Parameter. Drücken Sie die kritischen Größen P_{kr} , T_{kr} und v_{kr} durch α und β aus. Schreiben Sie die Dieterici-Gleichung in den dimensionslosen Variablen $P^* = P/P_{\text{kr}}$, T^*/T_{kr} und v^*/v_{kr} . Skizzieren Sie einige Isothermen im P - v -Diagramm.