Exercice 18. 6

Equation de Van der Waals point critique , équation réduite

Un fluide est caractérisé pour une mole, par l'équation d'état :

$$(p+\frac{a}{V_m{}^2})(V_m-b)=RT$$

1°) Montrer qu'en coordonnées de Clapeyron, il existe une isotherme qui admet une tangente horizontale à point d'inflexion. Déterminer les coordonnées Pc , Tc , Vc correspondant à ce point.
2°) On définit les coordonnées réduites :

Pr = P/Pc ,, Vr = V/Vc ,Tr = T/Tc
Établir l'équation de Van der Waals en coordonnées réduites.

Corrigé exercice 18. 6
équation de Van der Waals

1°) La courbe admet une tangente inflexionelle horizontale si la dérivée première de p par rapport à v et la dérivée seconde de p par rapport à v s'annulent
.

Or $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$

$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$ donc $\frac{dp}{dv} = 0 \Rightarrow \frac{RT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^{\ 3}} \quad (2)$ d'autre part

$\frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$ donc $\frac{d^2p}{dv^2} = 0 \Rightarrow \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} = \frac{6a}{v_c^{\ 4}} \quad (3)$

A partir des équations (2) et (3) on obtient $\boxed{v_c = 3b}$ et $\boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$, en remplaçant dans (1) il vient $\boxed{P_c = \frac{a}{27b^2}}$

2°) A partir des trois relations précédentes on peut exprimer a, b, et R en fonction de v_c , p_c, et T_c, on obtient :

$$\boxed{b = v_c / 3 \quad a = 3P_c v_c^{\ 2} \quad R = \frac{8P_c v_c}{3T_c}}$$

Il suffit de remplacer a, b, et R par ces valeurs dans l'équation de Van der Waals et l'on obtient :

$$\left(p + \frac{3p_c v_c^{\ 2}}{v^2}\right)(v - v_c / 3) = \frac{8p_c v_c T}{3T_c}$$

Soit en utilisant les coordonnées réduites on obtient l'équation réduite, valable quelque soit la nature du gaz :

$$\boxed{\left(p_r + \frac{3}{v_r^{\ 2}}\right)(3v_r - 1) = 8T_r}$$