

Équation de Van der Walls

La pression exercée par un gaz réel est inférieure à celle exercée par un gaz parfait. Dans l'hypothèse de van der Walls, cet écart est proportionnel au carré du nombre de molécules par unité de masse soit : $p_{GP} = p_{GR} + a/v^2$. Aux fortes pressions, le volume résiduel n'est pas nul. Le volume susceptible d'évoluer comme un gaz parfait est $(v - b)$. On obtient dans ces conditions la forme suivante de l'équation caractéristique (équation de Van der Walls) :

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{M}T = r.T} \quad (1)$$

$r = R/M$ dépend de la nature du gaz. (M = masse molaire, $R = 8,32$ joules pour un gaz parfait)

Forme réduite de l'équation de Van der Walls

Au point critique, les relations suivantes sont satisfaites :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) - r.T = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right) = 0$$

On en déduit :

$$\left. \begin{aligned} p_c &= \frac{rT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \quad (a) \\ \frac{\partial p}{\partial v} &= -\frac{rT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} \Rightarrow \frac{2a}{rT_c} = \frac{v_c^3}{(v_c - b)^2} \quad (b) \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} &= \frac{2rT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} \Rightarrow \frac{3a}{rT_c} = \frac{v_c^4}{(v_c - b)^3} \quad (c) \end{aligned} \right\}$$

De (b) et (c), on déduit v_c . Le report dans (b) donne T_c et de (a), on tire p_c .

$$v_c = 3b; \quad T_c = \frac{8a}{27br}; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Les relations inverses sont : $b = \frac{v_c}{3}; \quad a = 3p_c v_c^2; \quad r = \frac{8 p_c v_c}{3 T_c}$

L'introduction de ces valeurs dans l'équation (1) donne :

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3}{\left(\frac{v}{v_c}\right)^2} \right) \left(\frac{v}{v_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

En posant $Y = p/p_c$, $X = v/v_c$ et $Z = T/T_c$, on obtient :

$$\boxed{\left(Y + \frac{3}{X^2}\right)\left(X - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}Z}$$

C'est l'équation réduite de Van der Walls