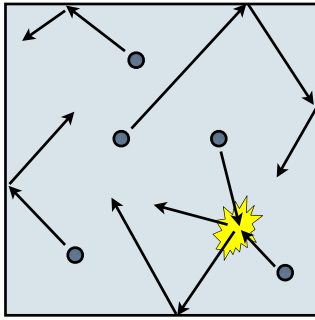




3. Propriétés des gaz

Modèle cinétique des gaz



- Le modèle cinétique des gaz est fondé sur quatre hypothèses:
- Le gaz est constitué de particules animées d'un mouvement aléatoire perpétuel;
 - Les molécules du gaz sont infiniment petites;
 - Ces particules ponctuelles se déplacent en ligne droite jusqu'à ce qu'elles entrent en collision avec une autre particule ou une paroi;
 - Les molécules n'ont aucune autre interaction que leurs collisions.

La température du gaz est une mesure de la vitesse moyenne de ses molécules. Plus la température T est élevée, plus la **vitesse quadratique moyenne** $|v|$ des molécules est grande:

$$|v| = \sqrt{\frac{3k_B \cdot T}{m}} \quad |v| = \sqrt{\frac{3R \cdot T \cdot 1000}{M}} \quad T = \frac{|v|^2 \cdot M}{3R \cdot 1000}$$

où k_B est la constante de Boltzmann = $1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ et m [kg] la masse des molécules.

La relation peut également s'écrire pour une mole de gaz (soit \mathcal{N}_A molécules) de masse molaire M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]. $R = \mathcal{N}_A \cdot k_B = 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est appelée la **constante molaire des gaz**.

43

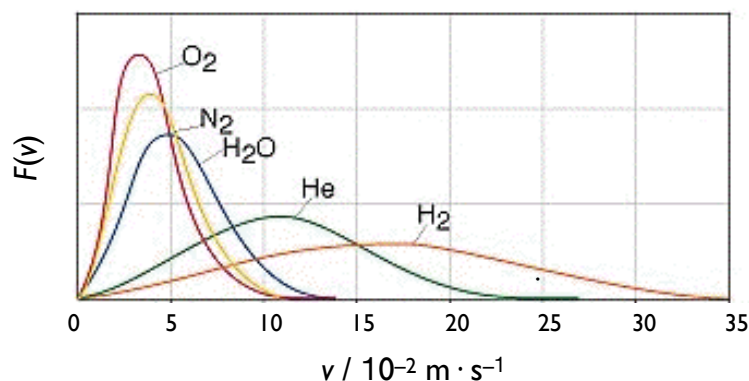
Distribution de vitesses

Exemple :

Gaz	H ₂	He	H ₂ O	N ₂	O ₂	CO ₂
$ v $ [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]	1930	1365	640	515	480	410

A une température donnée, toutes les molécules d'un gaz ne possèdent pas la même vitesse. La loi de distribution a été établie par Maxwell et porte son nom. Elle fait apparaître la fraction $F(v)$ des molécules ayant une vitesse scalaire comprise entre v et $v+dv$:

$$F(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{M}{2\pi \cdot RT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{M \cdot v^2}{2 \cdot RT} \right)$$

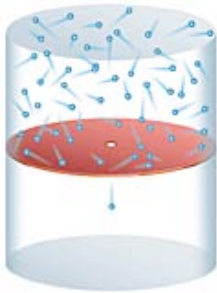


44

Diffusion et effusion des gaz



La dispersion progressive d'un gaz dans un autre est appelée **diffusion**. La vitesse du processus dépend de la vitesse moyenne $|\mathbf{v}|$ de déplacement des molécules. Toutefois, le très grand nombre de collisions ($7.7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ pour N_2 à 1 atm et 20°C , par exemple) implique un parcours très tourmenté et une diffusion d'un point à l'autre beaucoup plus lente que $|\mathbf{v}|$.



L'**effusion** d'un gaz est la fuite des molécules de celui-ci, d'une enceinte sous haute pression à une enceinte sous vide, à travers un petit orifice ou une plaque poreuse. La probabilité pour une molécule de trouver l'orifice et de passer à travers pendant un laps de temps donné est directement proportionnelle à $|\mathbf{v}|$. Il en résulte que la vitesse d'effusion v_{ef} relative de deux gaz A et B dépend de leurs masses molaires M selon:

$$\frac{v_{\text{ef}}(\text{A})}{v_{\text{ef}}(\text{B})} = \sqrt{\frac{M(\text{B})}{M(\text{A})}} \quad \text{loi de Graham}$$

Cette simple expression permet de comprendre comment on peut enrichir isotopiquement des gaz tels que UF_6 (en $^{235}\text{UF}_6$) ou H_2 (en $^2\text{H}_2$) par effusion à travers un substrat poreux.

45

Pression des gaz

La pression qu'un gaz exerce sur une surface est due aux chocs de ses molécules sur cette surface. La pression est égale au quotient de la force exercée par l'aire de la surface sur laquelle elle s'exerce.

La pression est liée à la quantité de mouvement moyenne $m \cdot |\mathbf{v}|$ des molécules, qu'elles échangent lors de chaque collision avec les parois, et à leur concentration $c = N / V$:

$$P = \frac{1}{3} m |\mathbf{v}|^2 \cdot c. \quad \text{Comme } |\mathbf{v}| = \sqrt{\frac{3 k_B \cdot T}{m}}, \quad \text{on tire : } P = \frac{1}{3} m |\mathbf{v}|^2 \cdot \frac{n}{V} = k_B T \cdot \frac{n}{V}$$

La pression ne dépend que de la température T et de la concentration de particules n / V . Elle ne dépend pas de la masse m et donc pas non plus de la nature du gaz.

Unités de pression : unités SI :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

unités conventionnelles:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1000 \text{ hPa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr (mm-Hg) à } 0^\circ\text{C}$$

$$1 \text{ atm} = 1.03323 \cdot 10^4 \text{ mm-H}_2\text{O à } 4^\circ\text{C}$$

$$1 \text{ atm} = 10 \text{ m d'eau de mer à } 4^\circ\text{C}$$

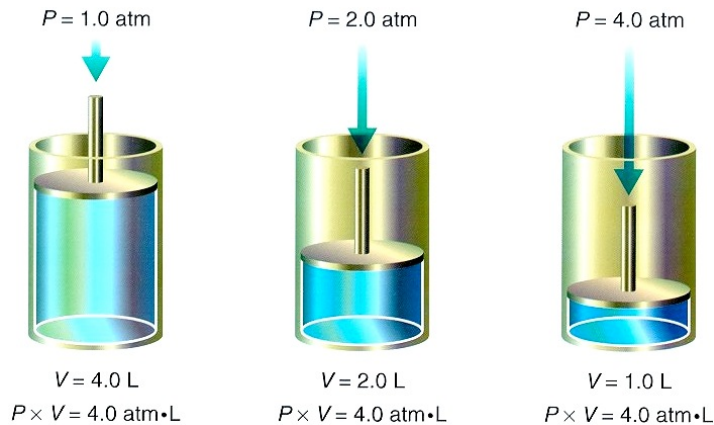
46

Loi de Boyle-Mariotte

Quand la température est maintenue constante, le volume d'une masse donnée d'un gaz qui ne subit aucune transformation chimique est inversement proportionnel à la pression à laquelle le gaz est soumis.

En d'autres termes, le produit $P \cdot V$ d'une masse de gaz donnée est une constante :

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$



Robert Boyle
(1627-1691)



Edmée Mariotte
(1620-1684)

47

Lois de Charles et de Gay-Lussac

De même, à pression constante, le volume d'une masse donnée de gaz varie proportionnellement à la température absolue. Ainsi à P constant :

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

A volume constant, la pression d'une masse donnée de gaz varie proportionnellement à la température absolue. Ainsi à volume V constant :

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

A des pressions suffisamment basses et à des températures suffisamment élevées, on a trouvé que tous les gaz obéissent à ces trois lois simples, reliant le volume à la pression et à la température. Un gaz qui obéit à ces lois est appelé **gaz parfait** ou **gaz idéal**.

Les trois lois se réduisent à une loi générale des gaz parfaits qui s'applique à tous les changements possibles:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = \text{constante}$$



Jacques Charles
(1746-1823)



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)

48

Loi générale des gaz parfaits

Avogadro a émis l'hypothèse que des volumes égaux de tous les gaz dans les mêmes conditions de température et de pression contiennent le même nombre de molécules.

Le **volume molaire** (volume occupé par une mole de gaz, soit \mathcal{N}_A molécules) dans les **conditions normales**, définies pour $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 0^\circ\text{C}$, est de 22,414 litres.

La loi des gaz parfaits peut donc encore être généralisée plus avant en y incorporant l'hypothèse d'Avogadro :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

où n = nombre de moles de gaz et R = constante molaire des gaz.

La valeur numérique de R peut être re-calculée à partir du volume molaire, connu, d'un gaz parfait dans les conditions normales :

$$R = \frac{P \cdot V}{n \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \times 22.414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = \underline{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Nous avons vu également que: $R = k_B \cdot \mathcal{N}_A = 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En exprimant la pression en d'autres unités, on obtient encore:

$R = 8.315 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $R = 62.364 \text{ L} \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

49

Pressions partielles

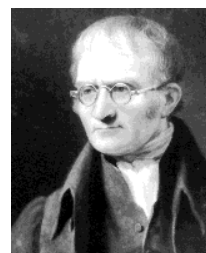
Nous avons vu que la pression d'un gaz sur les parois d'un récipient est due au chocs élastiques entre les molécules du gaz et les parois. Si une partie des molécules sont remplacées par le même nombre de molécules d'un autre gaz, la pression reste inchangée puisque l'énergie cinétique des molécules ne dépend que de la température et non pas de leur masse ($E_{cin.} = 3/2 k_B T$). Il en résulte que dans un mélange la part P_i / P_{tot} de la pression totale due à l'un des constituants i est égale à la fraction molaire x_i ($= n_i / n_{tot}$) de ce constituant :

$$P_i = x_i \cdot P_{tot} = P_{tot} \cdot n_i / n_{tot} \quad P_{tot} = \sum_i P_i = RT \cdot \sum_i n_i / V_{tot}$$

où P_i est la **pression partielle** du constituant i et n_i son nombre de moles.

Cette relation s'appelle la loi de Dalton et elle peut aussi s'exprimer de la façon suivante : La pression partielle d'un gaz dans un mélange est la pression qu'il exercerait s'il occupait seul tout le volume considéré.

Exemple: L'air est constitué, en volumes, de 78 % de N_2 , 21 % d' O_2 , 1 % d'Ar et 0.03 % de CO_2 (on se souviendra que la composition volumique est égale à la fraction molaire). Si la pression totale de l'air est de 1 atm, les pressions partielles sont : $P(\text{N}_2) = 0.78 \text{ atm}$, $P(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$, $P(\text{Ar}) = 0.01 \text{ atm}$ et $P(\text{CO}_2) = 0.0003 \text{ atm}$.



John Dalton
(1766-1844)

50

Si on veut mesurer la pression d'un gaz s'exerçant sur la surface d'un liquide volatil tel que l'eau, cette pression doit être corrigée de la pression de la vapeur d'eau présente. Un gaz recueilli au-dessus de l'eau est saturé en vapeur d'eau, qui occupe le volume gazeux total et exerce une pression partielle.

La pression partielle de la vapeur d'eau est définie pour chaque température et est indépendante de la nature et de la pression du gaz. Cette valeur définie est appelée **pression de vapeur** ou "**tension**" de vapeur.

Lors de la mesure de la pression d'un gaz saturé en vapeur (d'eau, ou d'un autre liquide volatil), on doit soustraire la pression de vapeur de la pression totale pour obtenir la pression partielle du gaz à mesurer.

$$P_{tot} = P_{gaz} + P_{vapeur}$$

Pression de vapeur de l'eau

Température [°C]	Pression de vapeur [Torr]
0	4,58
10	9.21
20	17.54
21	18.65
22	19.83
23	21.07
24	22,38
25	23,76
30	31.83
37	47,08
40	55,34
60	149.44
80	355,26
100	760

51

Gaz réels

Les lois discutées jusqu'ici ne sont rigoureuses que pour les gaz idéaux. Puisque tous les gaz peuvent être liquéfiés s'ils sont suffisamment comprimés ou refroidis, ils s'éloignent de l'idéalité à des pressions élevées ou à des basses températures.

Des déviations par rapport aux lois des gaz parfaits doivent être prises en compte lorsque des forces intermoléculaires interviennent. Une loi généralisée des gaz, modifiée pour tenir compte de ces effets, prend la forme suivante:

$$\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot RT \quad \text{équation de van der Waals}$$

La constante 'a' représente l'effet des attractions moléculaires. 'b' est une mesure du volume propre des atomes ou des molécules du gaz. Les valeurs de a et b sont différentes d'un gaz à l'autre. 'a' sera en particulier plus grand pour des molécules polaires. Pour un gaz parfait (aucune attraction intermoléculaire et molécules ponctuelles), on aura $a = b = 0$.

Gaz	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O	Cl ₂	NH ₃
a [L ² ·kPa·mol ⁻²]	3,46	24,8	137.8	140.8	363,9	553,6	657,9	422,5
b [L·mol ⁻¹]	0,0237	0,0266	0.0318	0.0391	0,0427	0,0305	0,0562	0.0371

52

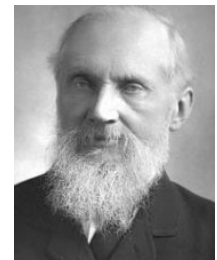
A haute pression les molécules d'un gaz non-idéal subissent une attraction réciproque (forces de van der Waals). Lorsque le gaz se dilate lors d'un abaissement rapide de la pression (détente du gaz), les molécules doivent faire l'effort de s'écarter les unes des autres. De l'énergie doit être fournie au gaz pour lui permettre de vaincre les forces d'attraction intermoléculaires.

Dans une enceinte isolée, sans échange de chaleur ou de travail avec l'extérieur (conditions dites **adiabatiques**), cette énergie ne peut être prélevée qu'à partir de l'énergie interne du gaz. Pendant ce processus, l'énergie cinétique des particules ($E_{cin} = 3/2 k_B T$) diminue, entraînant une diminution de la température. Le gaz se refroidit pendant sa détente.

Inversément, lors de la compression d'un gaz non-idéal, les molécules interagissent toujours plus fortement lorsque la pression augmente et que les particules se ressèrent. L'énergie associée aux liaisons intermoléculaire formées est libérée et implique une augmentation de la température du gaz. Le gaz s'échauffe pendant sa compression.



James Prescott Joule
(1818-1889)



William Thomson
Lord Kelvin
(1824-1907)