

Anthony Christopher Duncan

Licence
1 et 2

Chimie

Les clés pour réussir

- Fiches de résumé de cours
- QCM d'évaluation
- Approches intuitives
- 50 exercices corrigés
- Examens blancs
- Rappels des outils mathématiques
- Les astuces indispensables à connaître
- Erreurs à éviter



Fiche 1 - Gaz parfaits

« Dans tout chaos il existe un cosmos, dans tout désordre il existe un ordre caché. » Carl Gustav Jung (1875-1961)

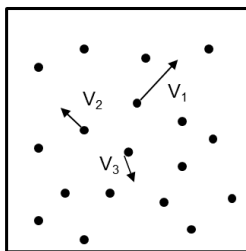
RÉSUMÉ DU COURS

I. Définitions – Gaz parfaits

Un gaz parfait (GP) est un gaz « idéal ». Il est important de souligner le fait qu'un tel gaz n'existe pas en dehors du monde de la pensée. C'est une représentation de l'esprit. Cependant, le concept de gaz parfait permet de « prédire » et de comprendre le comportement d'un gaz réel (ceci est important pour de nombreuses applications quotidiennes, scientifiques, technologiques ou industrielles). En effet, le comportement d'un gaz réel est comparable (ou assimilable) à celui d'un gaz parfait lorsque certaines conditions sont réunies.

On dira qu'un gaz est parfait (GP) si chacune des particules qui le composent peut être considérée comme une particule rigide exhibant les propriétés suivantes : A) présente un volume nul, B) n'est soumise à aucune force à distance, C) possède la capacité de se déplacer librement dans toutes les directions (en absence d'obstacle matériel).

Analogie - Billes dans un jeu de billard imaginaire : ainsi les particules d'un GP contenues dans une enceinte fermée s'apparentent à des billes dures (chocs élastiques exclusivement) et sans volume, qui se déplaceraient « librement » en n'étant soumises à aucune force à distance (ni attraction ni répulsion).

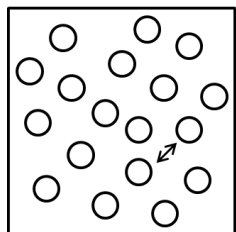


- Volume nul
- Aucune force à distance entre les particules
- Chocs élastiques exclusivement
- Distribution gaussienne des vitesses

Gaz parfait

En réalité : les particules constituant un **gaz réel** possèdent un **volume réel** et peuvent exercer des **forces à distance** entre elles (de moyenne et courte portées) ou encore subir des **chocs inélastiques** notamment contre les parois de l'enceinte. À moyenne distance, ce sont les *forces d'attraction de Van der Waals* qui

prédominant, essentiellement les forces de London (de type dipôles induit-induit) pour les gaz ne possédant aucune charge électrique partielle permanente (O_2 , N_2 , H_2 , He, Ne, Ar...).



Gaz réel

- Volume non nul
- Forces à distance entre particules
- Chocs inélastiques possibles
- Altérations des vitesses dues à ces forces ou interactions interparticulaires

Les forces de Van der Waals d'attraction incluent aussi les forces de Debye (dipôles permanent-induit) ou encore les forces de Keesom (dipôles permanent-permanent) lorsque au moins une des espèces gazeuses possède une charge électrique partielle permanente. *A contrario*, lorsque deux particules sont à proximité l'une de l'autre, la répulsion interparticulaire prédominera, due notamment aux *forces de répulsion* de Pauli (liées à l'interpénétration non autorisée de certaines orbitales électroniques des particules de gaz entre elles).

À température et pression ambiantes (ou relativement faibles), le comportement des gaz réels s'apparente à celui des gaz parfaits.

II. Loi des gaz parfaits (LGP)

Le comportement d'un gaz parfait peut se décrire mathématiquement par l'équation suivante appelée *loi des gaz parfaits* (LGP) :

$$PV = nRT$$

The equation is surrounded by arrows pointing to the units of each variable: Pa for P, m³ for V, mol for n, and J.K⁻¹.mol⁻¹ for R. There is also a K for T.

où **P** est la *pression* du gaz exprimée en Pascals (Pa), **V** est la *volume* occupé par le gaz exprimé en mètres cubes (m^3), **n** est la quantité de molécules du gaz étudié exprimée en *nombre de moles*, **R** est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 et exprimée en joules par unité de kelvins et nombre de moles ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) et **T** est la *température* du gaz exprimée en kelvins (K).

Une mole est une quantité correspondant à $6,022.10^{23}$ molécules de gaz parfait (c'est le **nombre d'Avogadro** N_a).

À une température donnée et homogène en tout point du système, une quantité donnée de gaz parfait occupera de manière homogène tout le volume qui lui est offert. À l'équilibre thermodynamique, sa densité (nombre de molécules par unité de volume) sera également identique en tout point du système.

À une température de 0 °C et à une pression égale à 1 atmosphère, une mole de gaz parfait occupera un volume de 22,4 litres.

Par convention, les conditions précitées sont parfois appelées « *Conditions normales de température et de pression* » (ou CNTP).

La température d'un gaz parfait est un indicateur macroscopique de son énergie cinétique à l'échelle microscopique. En effet, *l'agitation ou l'énergie cinétique (E_c) moyenne des particules au sein d'un gaz parfait est directement proportionnelle à sa température (T).*

III. Mélanges de gaz parfaits

La **loi de Dalton** permet de décrire le comportement de chaque gaz parfait dans un mélange de gaz parfaits. Elle s'énonce mathématiquement comme suit.

La pression partielle P_A d'un gaz parfait A dans un mélange de plusieurs gaz parfaits (A, B, C) est reliée à pression totale par la relation suivante :

$$P_A = x_A P \quad \text{avec } x_A = (n_A / n)$$

où x_A est la fraction molaire du gaz parfait A, n_A est le nombre de moles de A et n est le nombre de moles total du mélange gazeux.

▪ **POUR MIEUX COMPRENDRE**

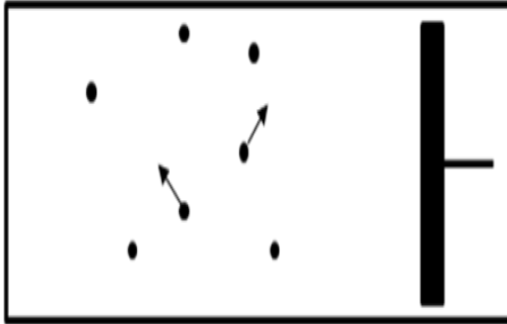
La loi des gaz parfaits peut être interprétée des quatre manières suivantes.

▪ **Loi de Boyle-Mariotte**

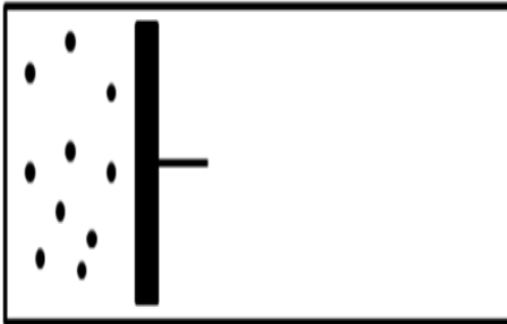
À température et quantité de matière fixes, la *pression* d'un gaz parfait croît proportionnellement à l'inverse de son volume :

$$P \propto \frac{1}{V} \quad \text{loi de Boyle-Mariotte}$$

Exemple : *pompe à vélo métallique et compression très lente (avec échange de chaleur vers l'extérieur)*



Placez le pouce sur l'orifice de votre **pompe à vélo**. Puis de l'autre main, compressez très lentement le gaz qui y est enfermé. Vous ressentirez progressivement croître la résistance du piston.



Explication : la réduction de volume augmente le nombre et la probabilité de collisions des particules gazeuses contre les parois (fixes ou mobile), augmentant ainsi la force (F) et donc la pression P contre la paroi mobile. Les parois thermo-conductrices permettent l'évacuation de l'excès de chaleur vers l'extérieur.

Résultat : à température fixe, l'énergie totale du gaz parfait demeure constante ($P V = \text{constante}$). Tout se passe comme si l'énergie totale du gaz était répartie sur un volume plus réduit (augmentation de la densité énergétique interne du gaz parfait ou P). Ainsi, la température et n demeurant constants (énergie du GP constante), la pression P du gaz augmente lorsque son volume V diminue.

Point de vue énergétique : P peut être vue comme reflétant la densité énergétique du gaz parfait car PV ou nRT ont chacun les unités d'une énergie. Lors de cette compression isotherme (T constante), l'énergie totale du GP ($P V$), qui ne dépend que de T , reste constante. Par conséquent, une diminution de V implique une augmentation de P .

▪ Loi d'Avogadro

À température et pression fixes, le volume d'un gaz parfait croît proportionnellement à la quantité de particules qui le composent :

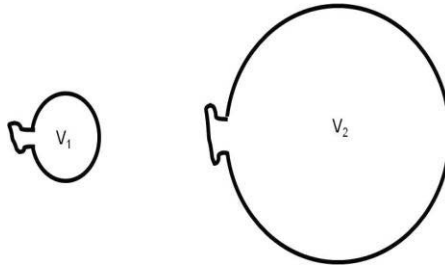
$$V \propto n \quad \text{loi d'Avogadro}$$

Exemple : ballon de baudruche

Si le volume V_2 est égal à 9 fois le volume V_1 , alors il contiendra 9 fois plus de molécules de gaz.

Analogie : soufflez dans un **ballon de baudruche**, son volume augmente. En effet, vous y aurez incorporé une plus grande quantité de molécules de gaz.

Explication : à **température et pression restant constantes**, si la quantité de gaz parfait (son nombre de particules) augmente, le volume requis pour contenir ce gaz devra en conséquence augmenter aussi.

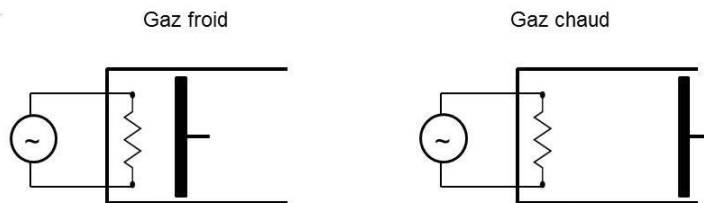


- **Loi de Charles**

À pression et quantité de matière fixes, le volume d'un gaz parfait croît proportionnellement à sa température :

$$V \propto T \quad \text{loi de Charles}$$

Exemple : dilatation d'un GP sous l'effet d'une résistance chauffante



Un GP est enfermé à l'intérieur d'une enceinte dont l'une des parois est mobile. Après dilatation du gaz sous l'effet de la chaleur, ce dernier occupera un volume plus grand (ou présentera une densité plus faible) à l'état final.

Analogie : l'air chaud à l'intérieur du ballon d'une **montgolfière** est plus « léger » (moins dense) que l'air extérieur. Cette différence de densité la fait monter dans les airs (un fluide moins dense monte toujours au-dessus d'un fluide plus dense).

Explication : en chauffant le gaz parfait, la vitesse moyenne des particules de ce gaz et l'intensité des chocs de ces dernières contre les parois augmentent. Afin de maintenir une pression constante, ces particules devront occuper un espace plus important.

Point de vue énergétique : lorsque le GP passe de l'état froid à l'état chaud, il a acquis de l'énergie (cinétique). Or $P V$ reflète l'énergie du GP (exprimée en joules). Ainsi, d'après la LGP ($P V = n R T$), l'augmentation de T implique celle de $P V$. La pression P restant constante, le volume V doit donc augmenter.

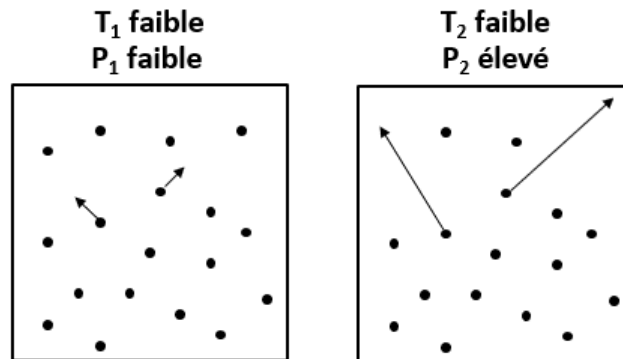
▪ Loi de Gay-Lussac

À volume et quantité de matière fixes, la pression d'un gaz parfait croît proportionnellement à sa température :

$$P \propto T \quad \text{loi de Gay-Lussac}$$

Exemple : *la cocotte-minute*

Une fois la cocotte-minute fermée puis chauffée, l'augmentation de la température du gaz au sein de cette dernière entraîne une augmentation de sa pression.



La vitesse moyenne des molécules du gaz est donnée dans chaque cas par v_1 et v_2 .

Analogie : l'augmentation de la pression interne au sein de la *cocotte-minute* augmente sa température interne, aidant ainsi à la cuisson accélérée des aliments.

Explication : accroître la température du gaz parfait revient sur le plan microscopique à augmenter la vitesse moyenne (v) – encore l'énergie cinétique – des particules qui le composent. Cela aura pour conséquence d'augmenter la quantité et la violence des collisions existant au sein du système, et se traduira macroscopiquement par une augmentation de la pression.

Pour aller plus loin : vitesses supersoniques des molécules dans l'air ambiant

L'azote N_2 est le principal constituant de l'air avec approximativement 80 % de pourcentage molaire.

Dans l'air à température ambiante (20 °C) sous pression atmosphérique, la vitesse moyenne des molécules d'azote est de l'ordre de 500 m.s^{-1} soit 1800 km.h^{-1} .

La vitesse moyenne d'une molécule d'air dans les conditions ambiantes peut dépasser la célérité du son !

Remarque : *cette vitesse moyenne augmente avec la température et diminue avec la masse de la molécule considérée (plus rapide pour l'azote que pour l'oxygène par exemple). La théorie cinétique des gaz, qui n'est pas au programme L1 et dont est issue la LGP, donne pour cette vitesse (quadratique) moyenne la formule suivante :*

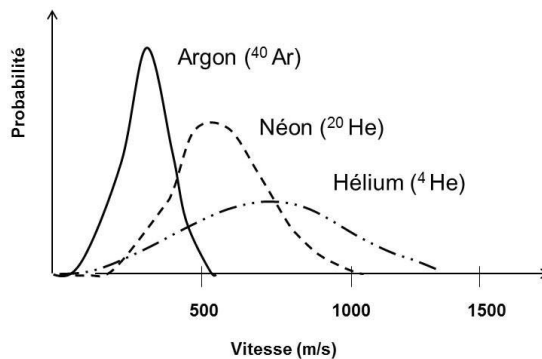
$$v = (3 k_b T / m)^{1/2} = (3 R T / M)^{1/2}$$

où k_b est la constante de Boltzmann (R / N_a), T la température, m la masse de la particule de gaz et M sa masse molaire.

Cette vitesse, appliquée à toutes les particules, donnerait la même énergie cinétique pour le GP étudié. Cette dernière formule exprime le fait suivant : **la vitesse moyenne des particules du gaz diminue lorsque leur masse augmente.**

Ceci est illustré par la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann de trois gaz rares, présentée ci-dessous, allant dans le sens décroissant des masses molaires de l'argon à l'hélium.

Distribution de Maxwell-Boltzmann
des vitesses des atomes de gaz rares



▪ ERREURS À ÉVITER

▪ Unités du Système International

Afin d'éviter ces erreurs, il est recommandé d'utiliser le système de référence des **Unités du Système International (USI)** données dans le tableau en Annexe 1.

Les unités utilisées doivent être « cohérentes » au sein du système.

Exemple : si la pression est exprimée en Pascals (Pa ou N.m^{-2}) et la constante R des gaz parfaits en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, alors **le volume V doit être exprimé en mètres cubes (m^3) et non pas en litres.**

▪ Autres unités

D'autres unités peuvent aussi être utilisées en dehors des **USI** à condition que celles-ci soient cohérentes entre elles.

Ces unités et leur équivalence en USI sont données de façon non exhaustive dans le tableau en Annexe 2.

Afin d'éviter les erreurs sur la cohérence des unités, il est recommandé au préalable de « traduire » chaque grandeur (pression, température, constante R) en USI.

▪ ASTUCES

Pour comprendre le concept de cohérence des unités, il est recommandé de comprendre le lien entre les grandeurs correspondantes.

▪ Lien entre Énergie et nRT

En USI, l'unité pour l'énergie (le joule) est équivalente à celle pour nRT . En effet, l'unité de mole multipliée par celle de la constante des gaz parfaits et de la température (K) est équivalente à 1 joule : $1 \text{ mol} \times 1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 1 \text{ K} = \mathbf{1 \text{ J}}$.

▪ Lien entre Énergie et Pression

La pression peut être vue comme une densité énergétique car l'unité du produit PV est équivalente à celle d'une énergie – le joule. En effet, une unité de pression (Pa ou N.m^{-2}) multipliée par celle d'un volume (m^3) est équivalente à 1 N.m, soit 1 joule : $1 \text{ N.m}^{-2} \times 1 \text{ m}^3 = 1 \text{ N.m} = \mathbf{1 \text{ J}}$.