

Christophe Clerc

L1
L2
LAS

Thermodynamique et cinétique chimique

Cours et exercices corrigés



ellipses

Le modèle du gaz parfait

1

1.1 Les trois principaux états de la matière

La matière existe principalement sous trois états : solide, liquide et gazeux.

- Les solides possèdent une forme et un volume déterminés.
- Les liquides possèdent un volume déterminé, mais ils prennent la forme du récipient qui les contient.
- Les gaz ne possèdent ni volume ni forme déterminés.

On supposera qu'un gaz occupe toujours le volume total du récipient de manière homogène (phase uniforme). Le volume occupé par un gaz sera noté V .



solide



liquide

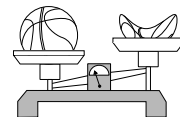


gaz

1.2 Les propriétés des gaz

- Expansibles : ils prennent la forme du récipient qui les contient et occupent tout le volume qui leur est offert.
- Compressibles : on peut réduire le volume occupé par une quantité donnée de gaz.
- Pesants : 1 litre d'air, à 0 °C et sous la pression atmosphérique ($p = 1 \text{ atm}$), pèse environ 1,3 g.

Lors de la cuisson d'un gâteau, ses arômes se diffusent dans l'air.



1.3 Quelques lois historiques sur les propriétés des gaz

Cette section a pour objectif de présenter quelques expériences qui ont permis d'établir la relation des gaz parfaits.

1.3.1 Relation entre le volume d'un gaz et sa pression à température constante (isotherme) : loi de Boyle et Mariotte

- On déplace lentement un piston pour éviter les variations de température. (FIGURE 1.1)

- Les changements de volume de l'air enfermé sont mesurés (en cm^3) à l'aide des graduations.
- On constate une augmentation de la pression lorsque le volume diminue.
- On observe que la représentation graphique de $p = f(V)$ forme une hyperbole.

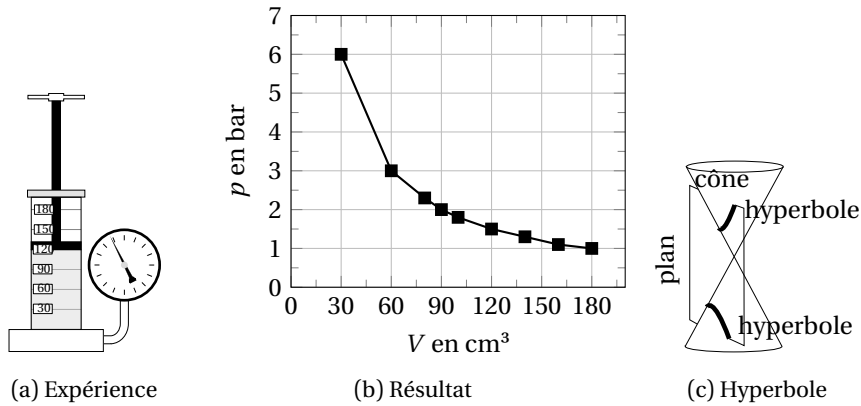


FIGURE 1.1 – Loi de Boyle et Mariotte

- On peut effectuer l'expérience à différentes températures et tracer $p = f(V)$ sur un même graphique. (FIGURE 1.2a)
- La représentation graphique $p = f\left(\frac{1}{V}\right)$ donne une droite qui, par extrapolation, passe par l'origine. (FIGURE 1.2b)

On appelle isotherme des processus se déroulant à température (T) constante.

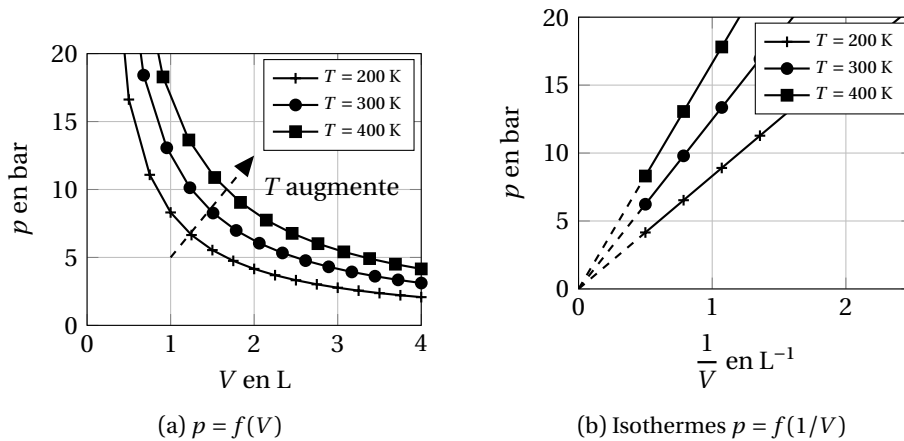



FIGURE 1.2 – Isothermes

- Lorsque la température est maintenue constante, le produit de la pression p par le volume V d'une masse de gaz reste constant.
- Pour comparer les propriétés d'une même masse (m) de gaz dans deux états différents, à température constante, nous pouvons écrire :

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

si T et m (ou $n = \frac{m}{M}$) constantes

Exercice 1.1  Le manomètre, placé sur un réservoir contenant $V_1 = 12$ L de dioxygène comprimé, indique une pression $p_1 = 3\,600$ mmHg. Combien de litres de dioxygène pourraient être délivrés à une pression $p_2 = 600$ mmHg? On suppose que la température et la quantité de matière du gaz restent constantes.

- | | | |
|---------|---------|----------|
| A. 18 L | C. 64 L | E. 108 L |
| B. 36 L | D. 72 L | F. 134 L |

1.3.2 Relation entre le volume d'un gaz et sa température à pression constante : loi de Charles

À pression constante, « les gaz se dilatent également par un égale augmentation de chaleur, et par une égale diminution de froid. Cette loi paraît être générale à tous les gaz connus. »

Jacques Charles (1787)

- On élève la température (θ) d'un gaz tout en maintenant une pression constante. (FIGURE 1.3)

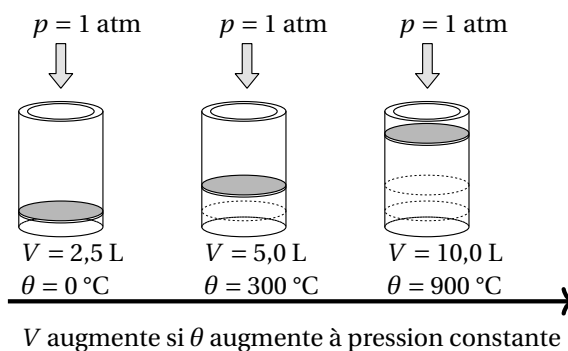


FIGURE 1.3 – Loi de Charles

À pression constante, le volume d'une masse donnée de gaz augmente de manière linéaire avec la température.

On qualifie d'isobares les processus qui se déroulent à pression (p) constante.

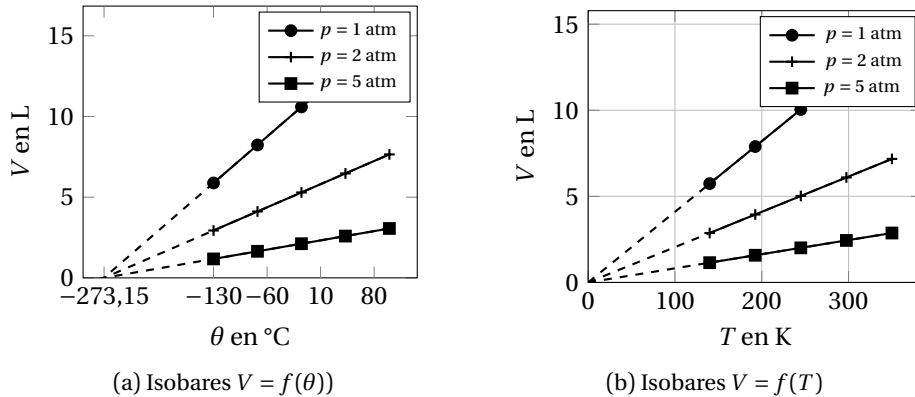


FIGURE 1.4 – Isobares

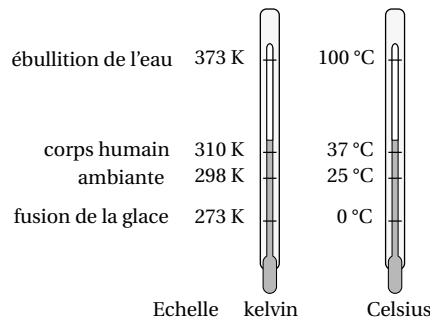


FIGURE 1.5 – Échelles de températures

- La représentation graphique de $V = f(\theta)$ donne une droite pour une pression donnée où V représente le volume en L et θ la température en $^{\circ}\text{C}$. (FIGURE 1.4a)
 - Les droites obtenues pour différentes pressions convergent par extrapolation en $V = 0$ à $\theta = -273,15$ $^{\circ}\text{C}$
 - La température $\theta = -273,15$ $^{\circ}\text{C}$ est la plus basse que l'on puisse atteindre, appelée zéro absolu.
 - On a redéfini une nouvelle échelle de température, prenant comme point de référence le zéro absolu.
 - On pose $T/\text{K} = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,15$
 - L'unité de cette nouvelle échelle de température est le kelvin, symbolisé par K, en hommage à Lord Kelvin.
- 10 K se prononce 10 kelvin et non 10 degré kelvin.
- Le kelvin, symbolisé par K, est l'unité de température du Système International. Il est défini en prenant la valeur numérique fixe de la constante de Boltzmann k comme étant $1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ lorsqu'elle est exprimée dans l'unité J K^{-1}
 - La représentation graphique de $V = f(T)$ (avec T en K) donne une droite passant par l'origine. (FIGURE 1.4b)

| transformation | température dégré Celsius (°C) | température kelvin (K) |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| vaporisation de He | -269,0 | 4,2 |
| vaporisation de N ₂ | -196,0 | 77,2 |
| vaporisation de O ₂ | -183,0 | 90,2 |
| fusion de O ₂ | -79,0 | 194,2 |
| vaporisation de H ₂ O | 100,0 | 373,2 |
| fusion de Cu | 1 084,6 | 1 357,2 |

TABLE 1.1 – Température de changement d'état sous $p = 1 \text{ atm}$

- Lorsqu'un gaz est chauffé à pression constante, il se dilate. Si sa température est doublée sur l'échelle kelvin, son volume double également.


| | température K | volume L | V/T L K ⁻¹ |
|------|------------------|-------------|----------------------------|
| | 273 | 1 | 273 |
| ×2 ↓ | 546 | 2 | 273 |
| | 1 092 | 4 | 273 |

La dilatation est une augmentation du volume d'un corps.

- Le volume d'un gaz (à pression et masse constantes) est directement proportionnel à sa température exprimée en kelvins (K).
- Lorsque la pression est maintenue constante, le rapport $\frac{V}{T}$ d'une masse donnée de gaz demeure constant.
- Pour comparer les propriétés d'une masse donnée de gaz dans deux états différents à pression constante, nous pouvons écrire :

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

si p et m (ou n) sont constantes

Exercice 1.2  L'air contenu dans le ballon d'une montgolfière occupe un volume $V_1 = 50 \text{ m}^3$ sous une température $\theta_1 = 7 \text{ °C}$ ($T_1 = 280 \text{ K}$). Déterminer le volume V_2 occupé par la même masse d'air sous une température $\theta_2 = 287 \text{ °C}$ ($T_2 = 560 \text{ K}$), la pression restant constante.

- | | | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| A. 50 m ³ | C. 100 m ³ | E. 150 m ³ |
| B. 75 m ³ | D. 125 m ³ | F. 134L |

1.3.3 Principe d'Avogadro

- On ajoute du gaz dans un récipient tout en maintenant la température ($\theta = 25\text{ °C}$) et la pression ($p = 1\text{ atm}$) constantes.

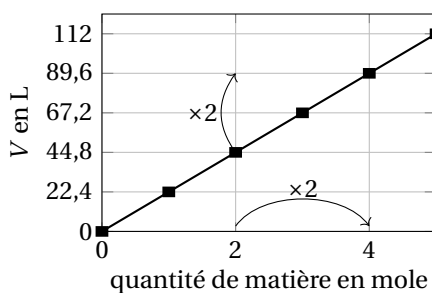
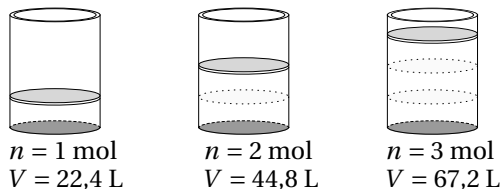


FIGURE 1.6 – Loi d'Avogadro

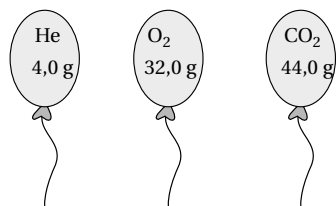
- On observe que si la quantité de matière est doublée, à pression et température constantes, le volume est également doublé. (FIGURE 1.6)
- Le volume d'un gaz (à pression et température constantes) est proportionnel à sa quantité de matière.

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = \text{constante}$$

si p et T sont constants

Avogadro, physicien et chimiste italien, a formulé la loi selon laquelle « Des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. »

Chaque ballon (de même volume), sous $p = 1\text{ atm}$ à $T = 273,15\text{ K}$, contient $6,02 \cdot 10^{23}$ molécules.



1.3.4 Le gaz parfait

Un gaz qui obéit aux lois de Boyle, Charles et Avogadro est qualifié de gaz parfait.

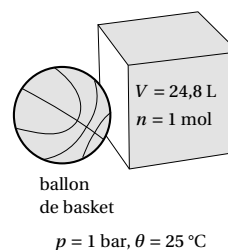
Dans la réalité, aucun gaz n'est parfait, mais le modèle des gaz parfaits est souvent utilisé dans des situations où les conditions s'en approchent.

1.3.5 Volume molaire d'un gaz parfait

- Le volume occupé par une mole d'un gaz parfait, appelé volume molaire et noté V_m , est indépendant de la nature chimique du gaz.
- Le volume molaire d'un gaz parfait dépend exclusivement des conditions de température et de pression. (TABLE 1.2)

| température | pression | volume molaire |
|-------------|----------|--------------------------|
| 0 °C | 1 atm | 22,4 L mol ⁻¹ |
| 0 °C | 1 bar | 22,7 L mol ⁻¹ |
| 25 °C | 1 atm | 24,5 L mol ⁻¹ |
| 25 °C | 1 bar | 24,8 L mol ⁻¹ |

(a) Volume molaire sous différentes conditions



(b) Volume molaire dans les conditions usuelles

TABLE 1.2 – Volume molaire

- Pour comparer les valeurs expérimentales entre elles, on a défini des conditions de température et de pression particulières.

| conditions | pression | température | organisme |
|----------------|------------------------------|-------------|-----------|
| standard (STP) | 1 bar = 1·10 ⁵ Pa | 273,15 K | IUPAC |
| normal (NTP) | 1 atm = 1,013 25 Pa | 273,15 K | NIST |

— IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

— NIST : National Institute of Standards and Technology

TABLE 1.3 – STP et NTP

Dans les conditions **s**tandard de **t**empérature et de **p**ression (notées en abrégé STP), 1 mol de gaz parfait (G.P) occupe un volume $V = 22,7 \text{ L}$.

- Le volume molaire d'un gaz parfait est $V_m = \frac{V}{n} = 22,7 \text{ L mol}^{-1}$ dans les STP.
- La pression standard est $p = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
- La température standard est $T = 273,15 \text{ K}$

L'IUPAC recommande de ne plus utiliser l'ancienne valeur de pression (1 atm) pour les conditions standard de température et de pression (STP).

Exercice 1.3 Calculer la quantité de matière d'air (considère comme un gaz parfait) contenue dans une pièce de largeur $l = 8,0 \text{ m}$, de longueur $L = 21,0 \text{ m}$ et de hauteur $h = 2,0 \text{ m}$ de haut. Le volume molaire pour un gaz parfait, mesuré dans les conditions de la pièce, est $V_m = 24,5 \text{ L mol}^{-1}$

- | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| A. $1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}$ | C. $10 \cdot 10^3 \text{ mol}$ | E. $3,3 \cdot 10^4 \text{ mol}$ |
| B. $4,6 \cdot 10^3 \text{ mol}$ | D. $1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}$ | F. $3,5 \cdot 10^4 \text{ mol}$ |

1.4 Loi ou équation des gaz parfaits

- En combinant les lois historiques, on obtient l'équation ci-dessous appelée *loi des gaz parfaits* (ou *équation des gaz parfaits*) :

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = R \text{ (constante des gaz parfaits)}$$

- R est la constante universelle des gaz parfaits.
- Lorsque l'on utilise l'équation (loi) des gaz parfaits pour effectuer des calculs, on utilise généralement les unités suivantes :
 - V : volume en mètre cube (m^3)
 - T : température en kelvin (K)
 - n : quantité de matière en mole (mol)
 - p : pression en pascal (Pa ou J m^{-3})
 - $R = 8,314\,462\,618\,153\,24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (valeur exacte)
- Diverses unités sont utilisées pour exprimer la pression (table 1.4).
- L'unité mmHg est appelée également Torr en hommage à Evangelista Torricelli, qui a inventé le baromètre à mercure.

Hg est le symbole du mercure.

$$76 \text{ cmHg} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$$

- Les unités utilisées pour la pression dépendent du contexte professionnel :
 - la pression artérielle est mesurée en mmHg
 - la pression des pneumatiques est mesurée en bar