

Chapitre 5 : Propriétés des gaz

GCI 190 - Chimie
Hiver 2010



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

Contenu

1. Les lois des gaz
2. Équation des gaz parfaits
3. La loi de Dalton
4. La stœchiométrie des gaz

Objectifs du chapitre

- Comprendre le comportement moléculaire des éléments gazeux et les propriétés associées;
 - Théorie cinétique des gaz;
- Comprendre les lois qui régissent le comportement physique des gaz;
 - Gaz parfaits vs gaz réels;
- Utiliser l'équation des gaz parfaits;
- Comprendre et utiliser la loi de Dalton.

Lectures recommandées

- Chang et Papillon (2009)
 - Chapitre 4 : Les gaz
 - pp. 134 - 187



Malone et Dolter (2010)

Les propriétés des gaz

- À la température de la pièce et à une pression atmosphérique ordinaire (1 atm), **11 éléments** existent à **l'état gazeux**
- À l'exception des gaz rares, tous ces gaz sont sous forme **diatomique**.

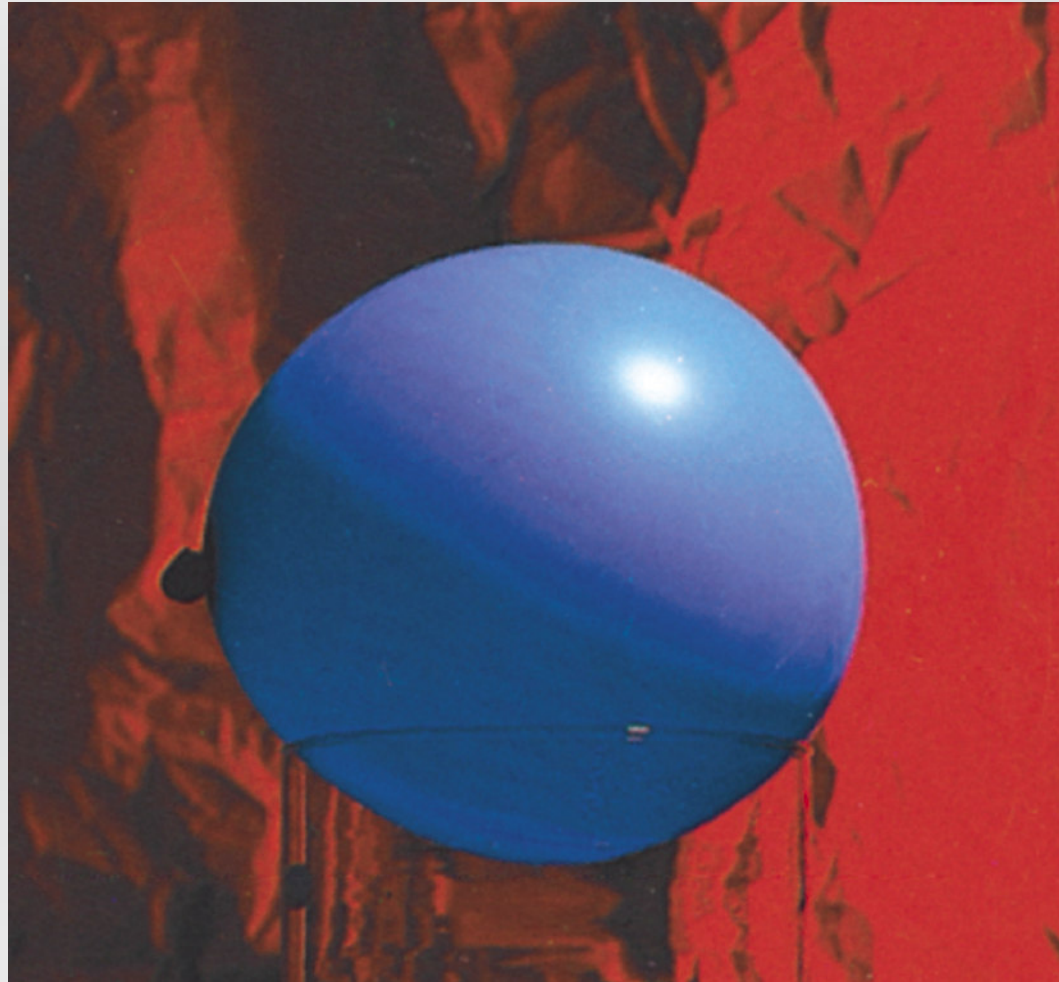
Les éléments et les composés gazeux

Éléments	Composés
H ₂ (dihydrogène)	HF (fluorure d'hydrogène)
N ₂ (diazote)	HCl (chlorure d'hydrogène)
O ₂ (dioxygène)	HBr (bromure d'hydrogène)
O ₃ (ozone ou trioxygène)	HI (iodure d'hydrogène)
F ₂ (difluore)	CO (monoxyde de carbone)
Cl ₂ (dichlore)	CO ₂ (dioxyde de carbone)
He (hélium)	NH ₃ (ammoniac)
Ne (néon)	NO (monoxyde d'azote)
Ar (argon)	NO ₂ (dioxyde d'azote)
Kr (krypton)	N ₂ O (monoxyde de diazote)
Xe (xénon)	SO ₂ (dioxyde de soufre)
Rn (radon)	H ₂ S (sulfure d'hydrogène)
	HCN (cyanure d'hydrogène)*
* Le point d'ébullition de HCN , 26 °C, est suffisamment bas pour que HCN soit considéré comme un gaz aux conditions atmosphériques ordinaires.	

Les propriétés des gaz

- Les gaz, tant comme élément que composé :
 - occupent l'entièreté du volume mis à leur disposition,
 - sont compressible,
 - forment entre eux des mélanges homogène et
 - possèdent une masse volumique faible;
- Contrairement au gaz, la **vapeur** est une forme gazeuse qui à 25 °C et 1 atm est liquide ou solide.

Les propriétés des gaz



La théorie cinétique moléculaire des gaz

- Les propriétés des gaz sont grandement différentes de celles des liquides ou des solides;
- Les phénomènes expliquant ces comportements sont résumés via la **théorie cinétique des gaz**;
- Cette théorie explique les propriétés précédemment énoncées.

La théorie cinétique moléculaire des gaz

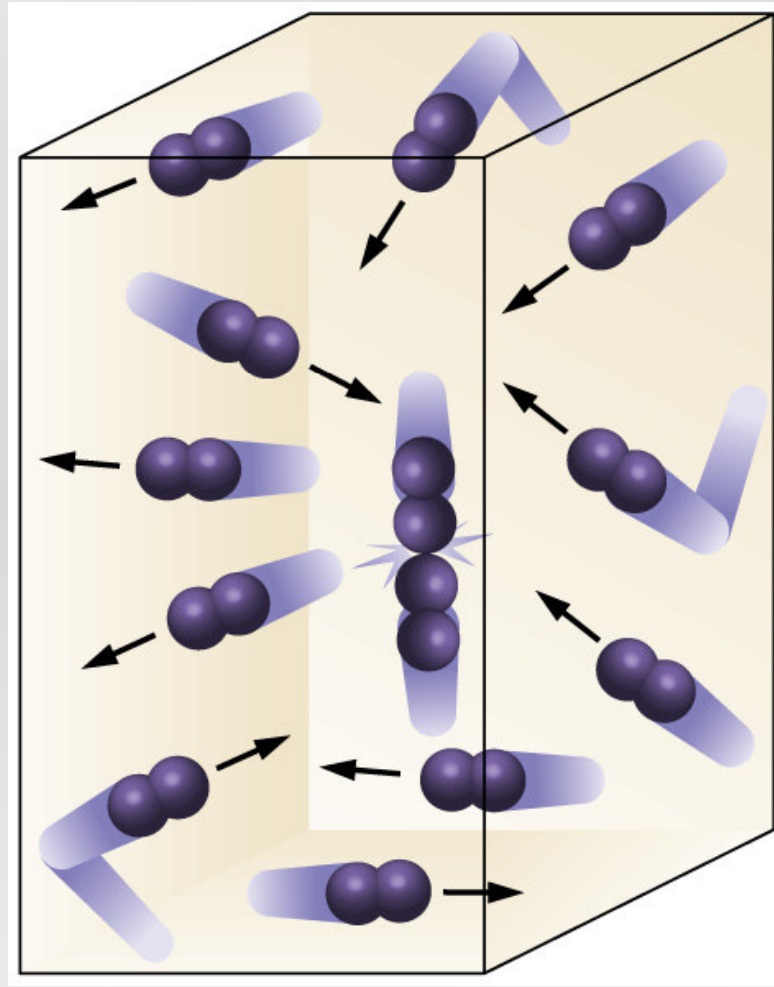
1. Le comportement moléculaire des gaz s'expliquent en considérant le mouvement des molécules de gaz individuellement;
 - Les molécules de gaz sont séparées les unes des autres par des distances beaucoup plus grandes que leurs propres diamètres. On les considère comme des points, i.e. elles ont des masses, mais leur volume est négligeable
 - L'énergie associée à ce mouvement est appelée énergie cinétique;

$$K.E. = \frac{1}{2}mv^2$$

La théorie cinétique moléculaire des gaz

2. Les molécules de gaz sont en mouvement dans toutes les directions et elles s'entrechoquent fréquemment.
 - Mouvements rapides
 - Collisions élastiques
 - Mouvement aléatoire
3. Les molécules gazeuses n'exercent pas de force attractive/répulsive entre elle

La théorie cinétique moléculaire des gaz



La théorie cinétique moléculaire des gaz

4. L'énergie cinétique (E.K.) des molécules de gaz est proportionnelle à la température du milieu exprimée en **degrés Kelvin** (K)

$$E.K. \propto T$$

$$\frac{1}{2}mv^2 \propto T$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = kT$$

La théorie cinétique moléculaire des gaz

- La vitesse moyenne des molécules de gaz est proportionnelle à la température du gaz et inversement proportionnelle à la masse molaire du gaz (M)

$$\sqrt{\overline{v}^2} = v_{\text{quadratique}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Où R = constante de proportionnalité
= 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹

La théorie cinétique moléculaire des gaz



Helium atom



Nitrogen molecule

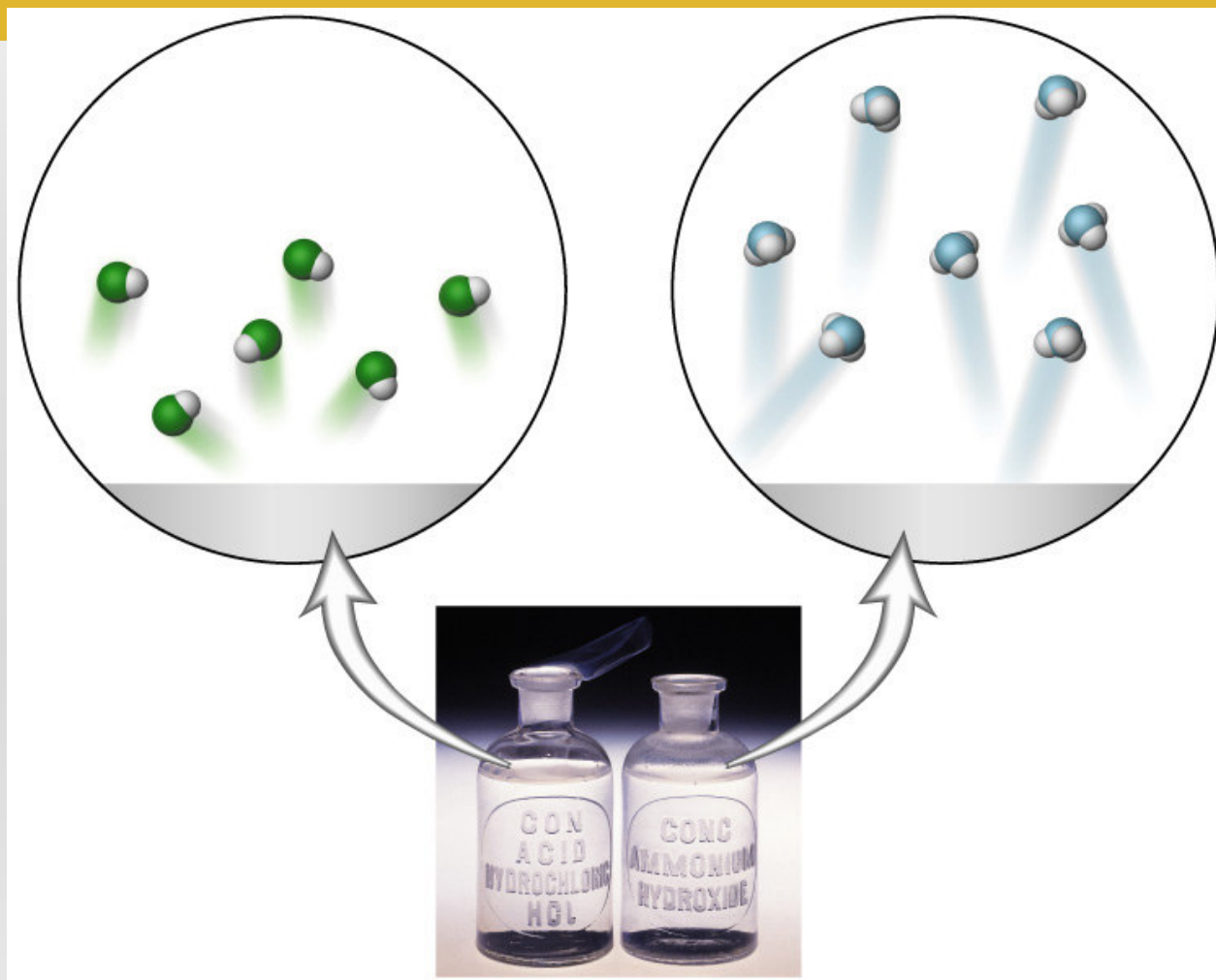
La loi de Graham

- La vitesse relative d'une molécule par rapport aux autres molécules environnantes est :
 - 1) la diffusivité (mélange);
 - 2) l'effusivité (mouvement à travers une ouverture).
- La **loi de Graham** stipule que *le taux de diffusion de gaz, à une température donnée, est inversement proportionnelle au carré de la masse molaire*

Illustration de la théorie cinétique moléculaire : la diffusion

- La diffusion gazeuse est le mélange graduel d'un gaz avec les molécules d'un second gaz. Ce mélange est causé par les propriétés cinétiques des gaz.

La diffusivité



http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio/text_images/CH05/FG05_18.JPG

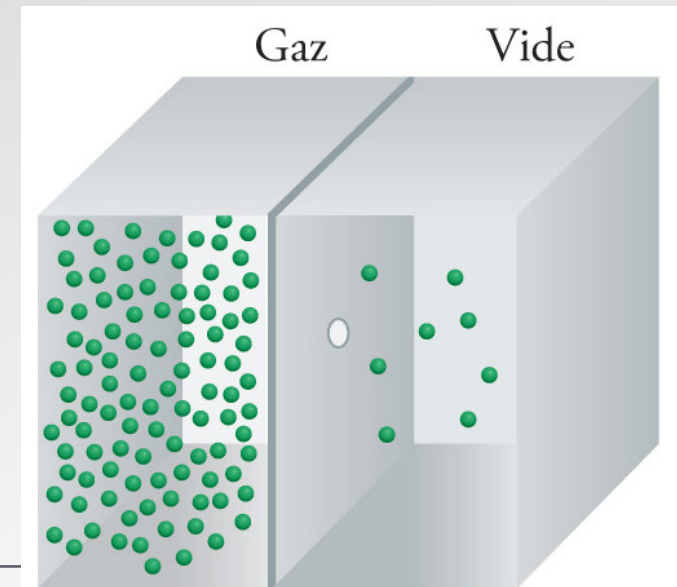
La diffusivité

$$KE(\text{gas 1}) = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad KE(\text{gas 2}) = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$$

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \quad \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

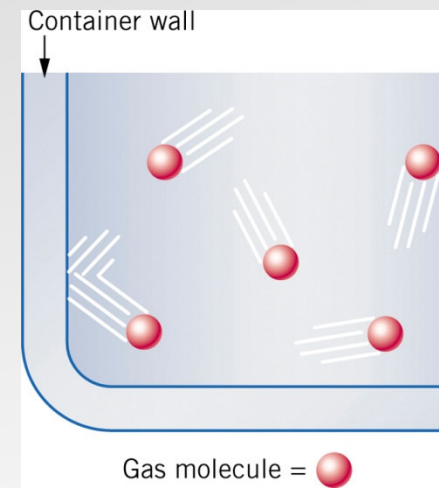
Illustration de la théorie cinétique moléculaire : l'effusion

- L'effusion gazeuse est un phénomène où un gaz sous pression s'échappe d'un réservoir en passant par une ouverture;
- L'expression de Graham s'applique également à l'effusion.
 - Un récipient rempli de « petites » molécules se videra plus rapidement.



La pression

- Tout comme les liquides et les solides, les gaz exercent une **pression**, c'est à dire une force par unité de surface.
- Cette pression est le résultat du mouvement constant des molécules de gaz

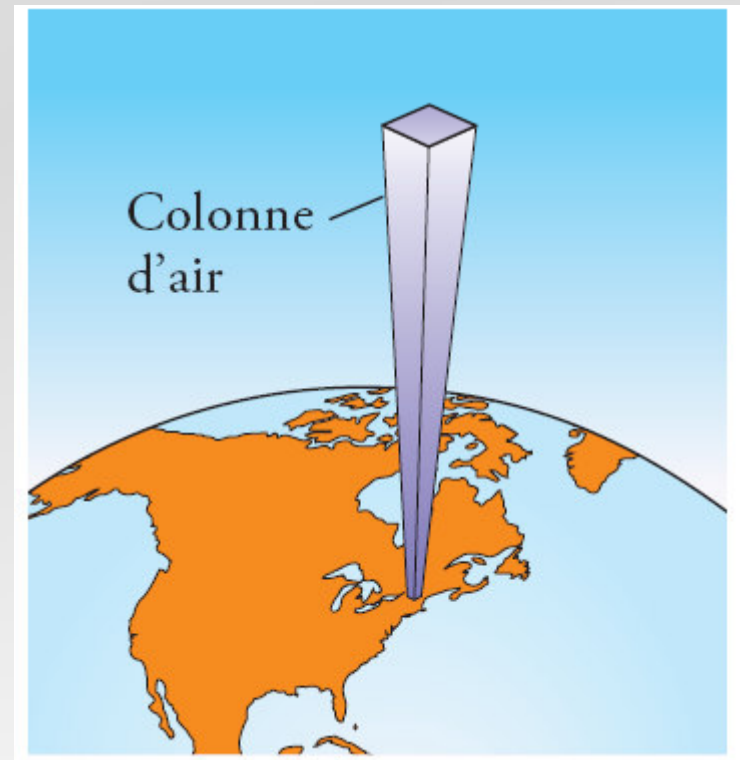


La pression

$$P = \frac{\textit{Force}}{\textit{Surface}}$$

La pression atmosphérique

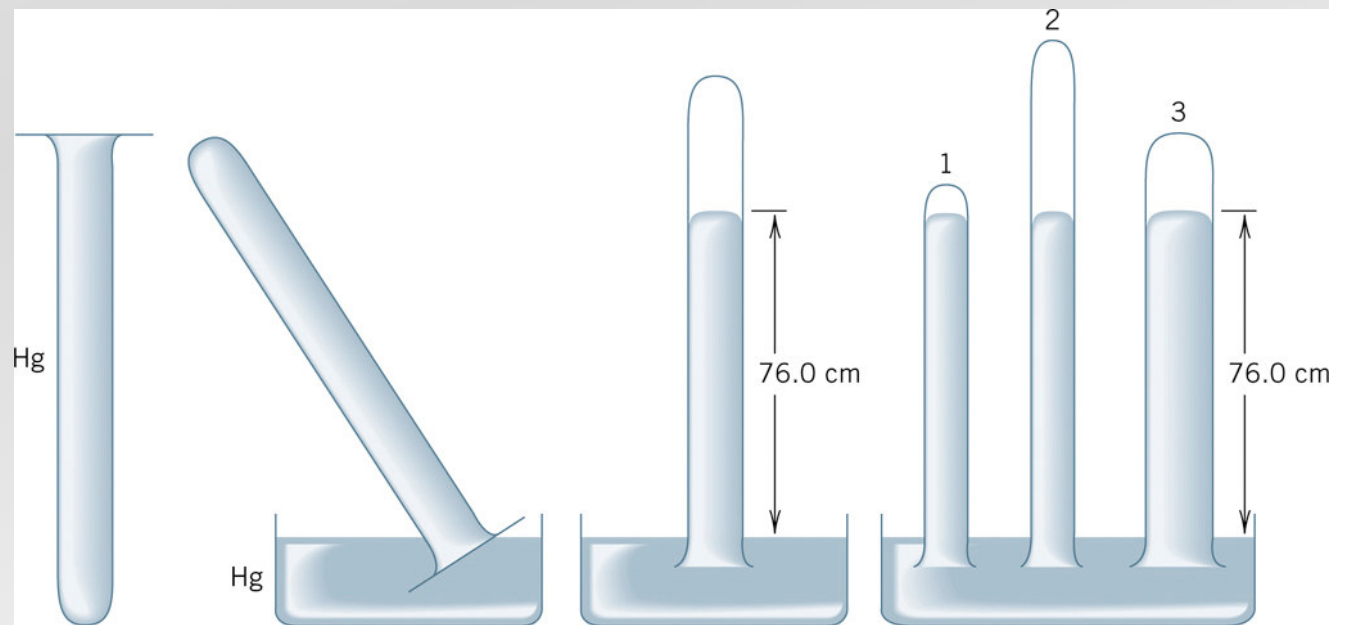
- La force qu'exerce l'atmosphère terrestre sur une surface est égale au poids de la colonne d'air au-dessus de cette surface;
- 99% de l'air présents dans les premiers 32 km au dessus de nous.



Chang et Papillon (2009)

Mesure de la pression atmosphérique

- La pression est mesurée à l'aide d'un baromètre;
- Quelle est la somme des forces en présence??

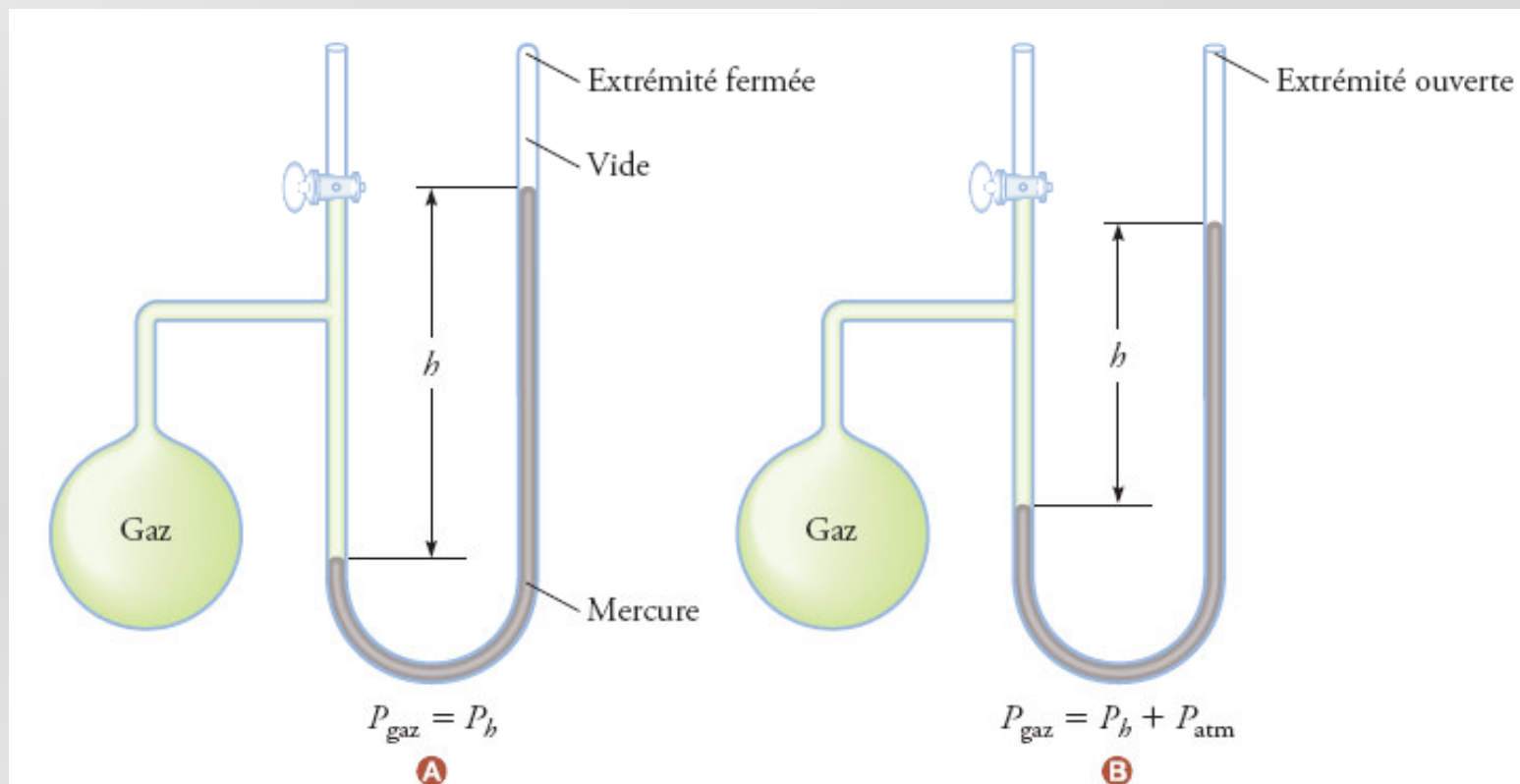


Mesure de la pression atmosphérique

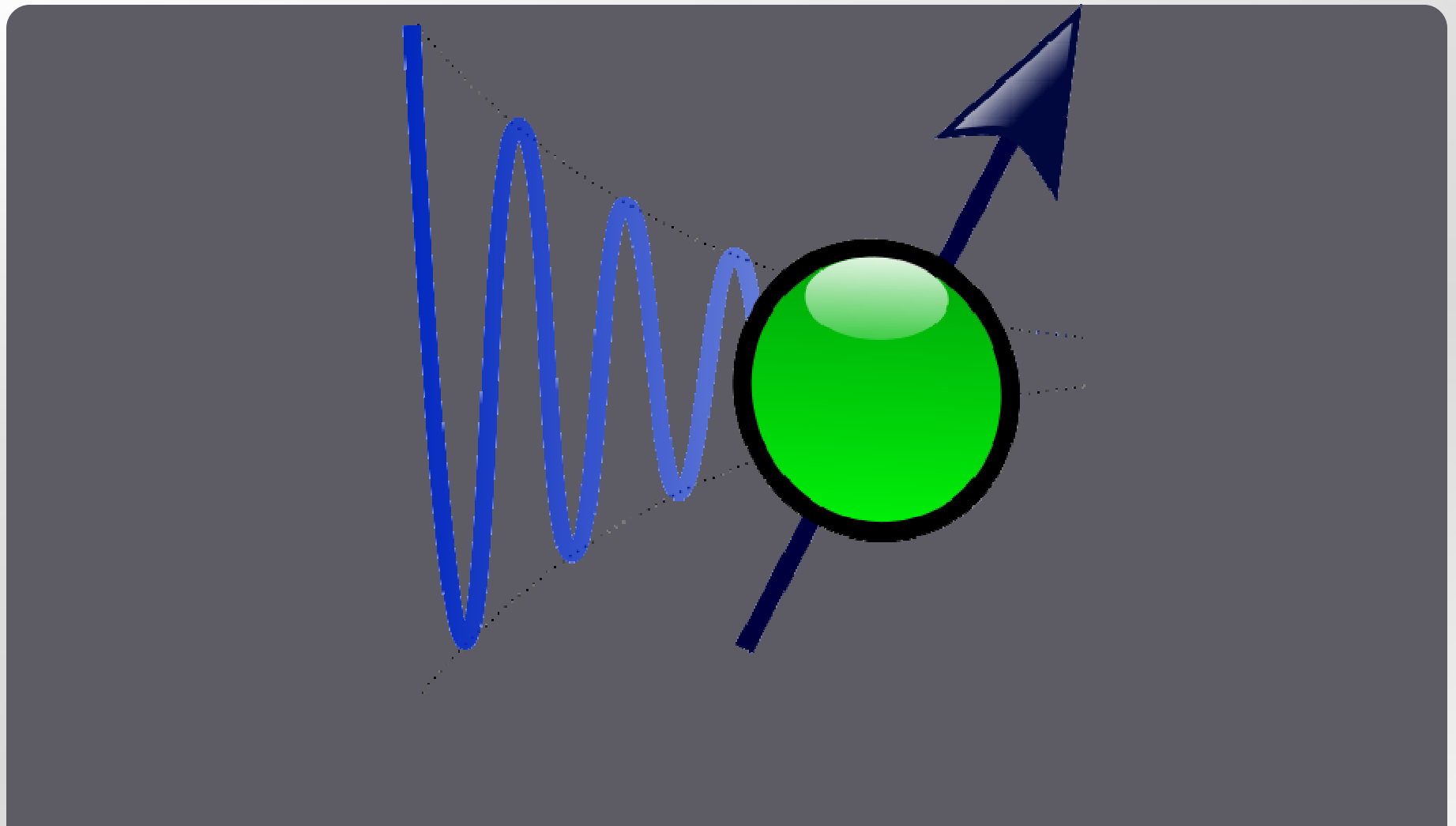
- La **pression atmosphérique normale** est égale à la pression qui supporte une colonne de mercure de 76 cm à **0°C** au niveau de la mer;
- $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr} = 101,325 \text{ kPa} = 101,325 \text{ N/m}^2$;
- Autres relations équivalentes (et autres unités utilisées)
 - $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$
 - $1 \text{ atm} = 14.7 \text{ psi}$

La pression

- Équilibre des forces



Chang et Papillon (2009)



La loi des gaz parfaits

La loi des gaz parfaits

- Les lois des gaz que nous verrons résumant plusieurs siècles de recherche sur les propriétés des gaz
 - Loi de Boyle-Marriot
 - Relation Volume/Pression
 - Loi de Gay-Lussac-Charles
 - Relation Température/Volume
 - Loi d'Avogadro
 - Relation Volume/Nombre de moles



Robert Boyle
1627-1691

Loi de Boyle-Marriot

- Pour une **température (T)** et une **masse ou un nombre de moles (m ou n)** de gaz **constante**, la pression qu'exerce un gaz est **inversement proportionnel** au volume occupé.

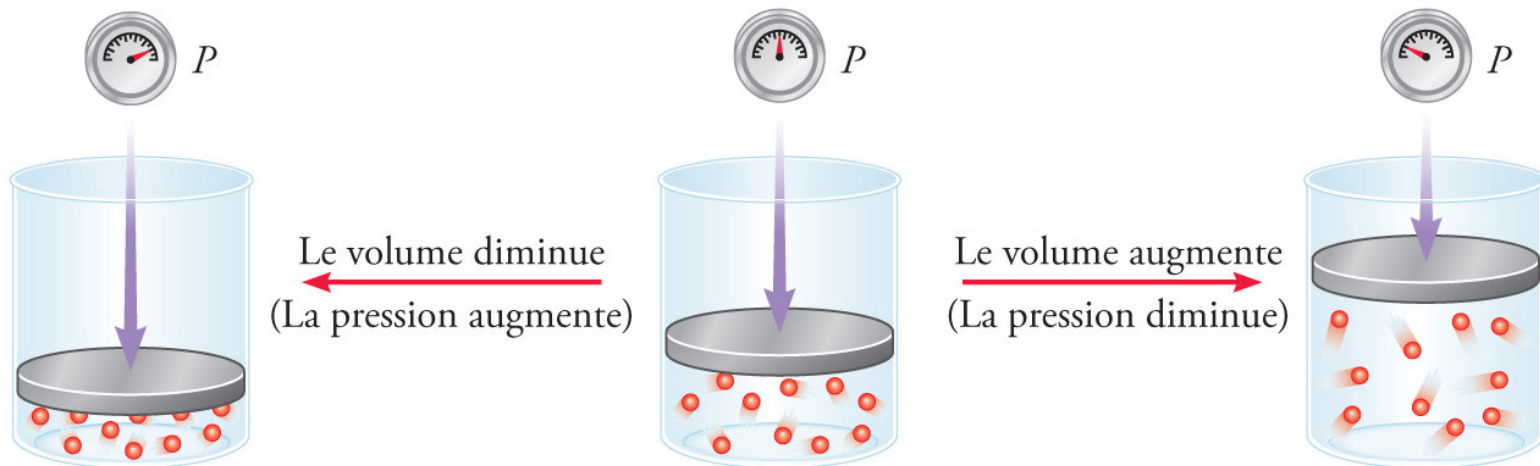
$$P \propto \frac{1}{V}$$

$$P = k_1 \times \frac{1}{V}$$

$$PV = k_1$$

Loi de Boyle-Marriot

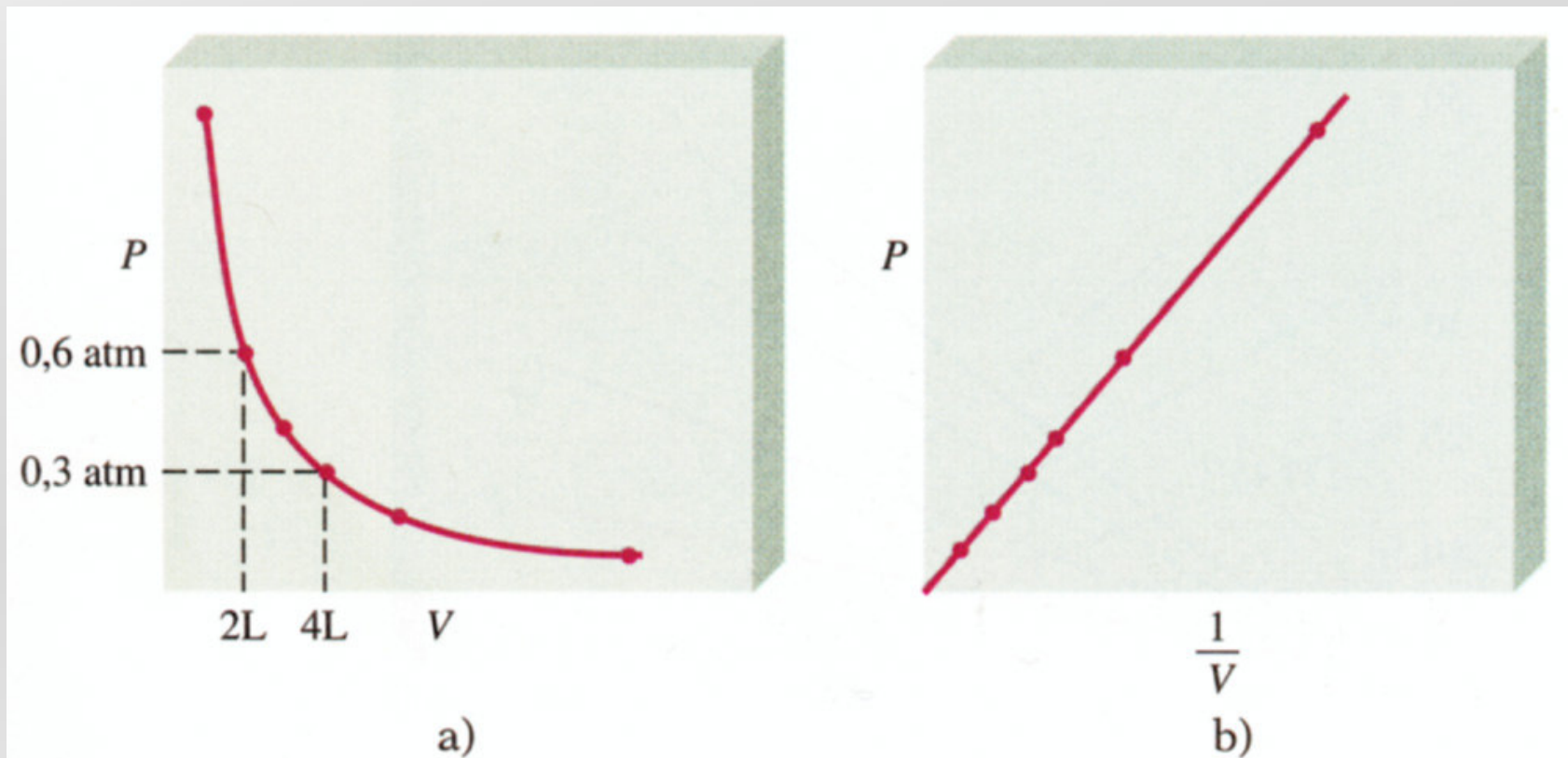
Augmentation ou diminution du volume d'un gaz à température constante



Loi de Boyle-Mariotte

Chang et Papillon (2009)

Loi de Boyle-Marriot



Chang et Papillon (2002)

Loi de Boyle-Marriot

- Pour **T** et **n** constants

$$P_1 V_1 = k_1 = P_2 V_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Qu'en est-il si la température du système change?

Loi de Gay-Lussac-Charles

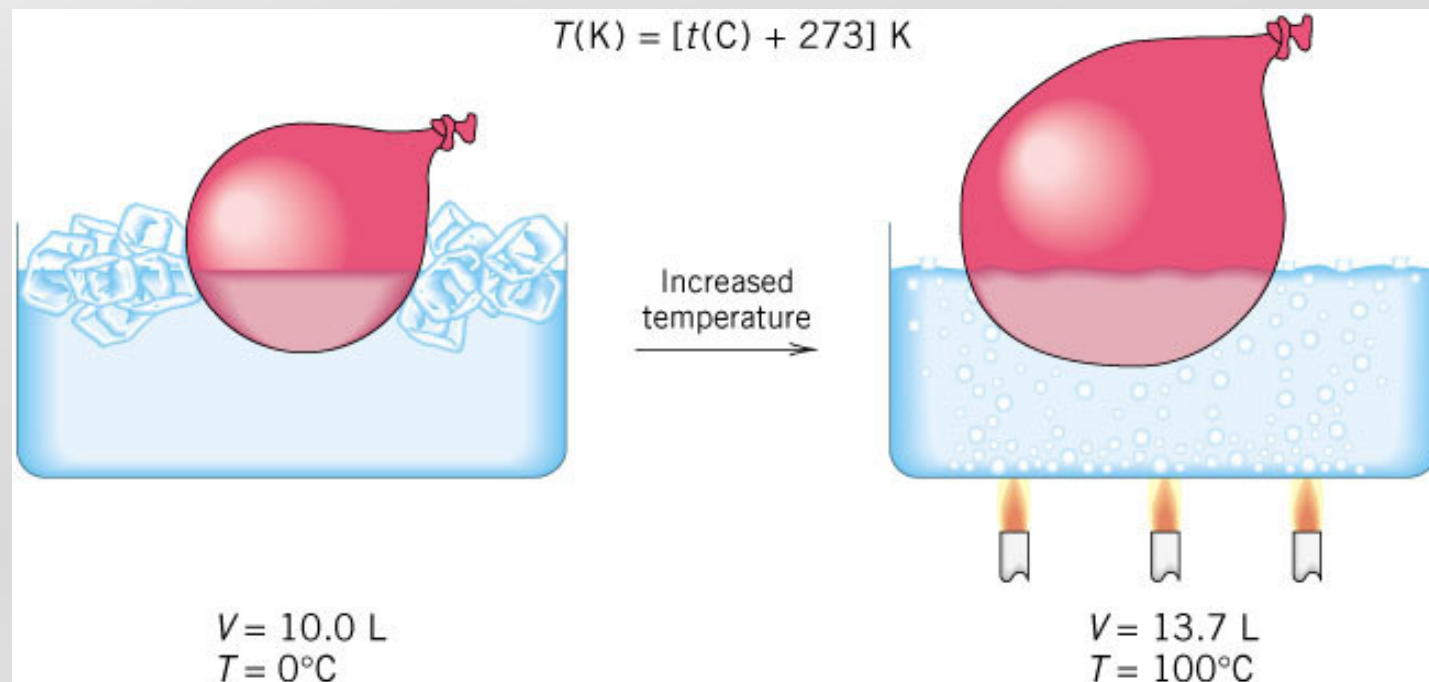
- Pour une **pression** et **masse constante de gaz**, le volume et la température d'un gaz sont **directement proportionnel**.

$$V \propto T$$

$$V = k_2 T$$

$$\frac{V}{T} = k_2$$

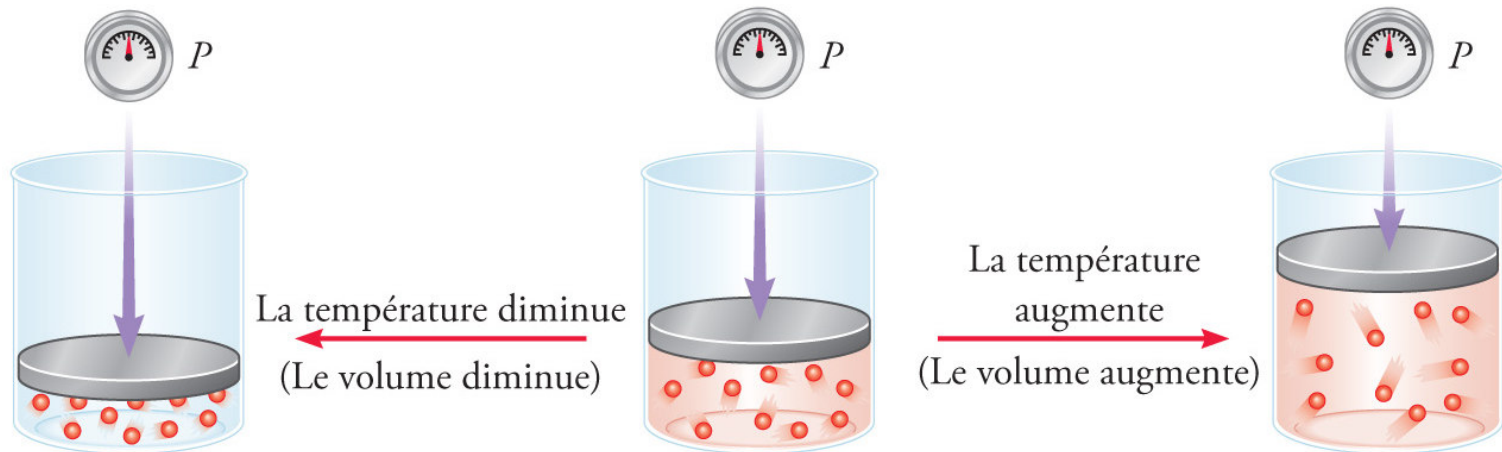
Loi de Charles



Malone et Dolter (2010)

Loi de Charles

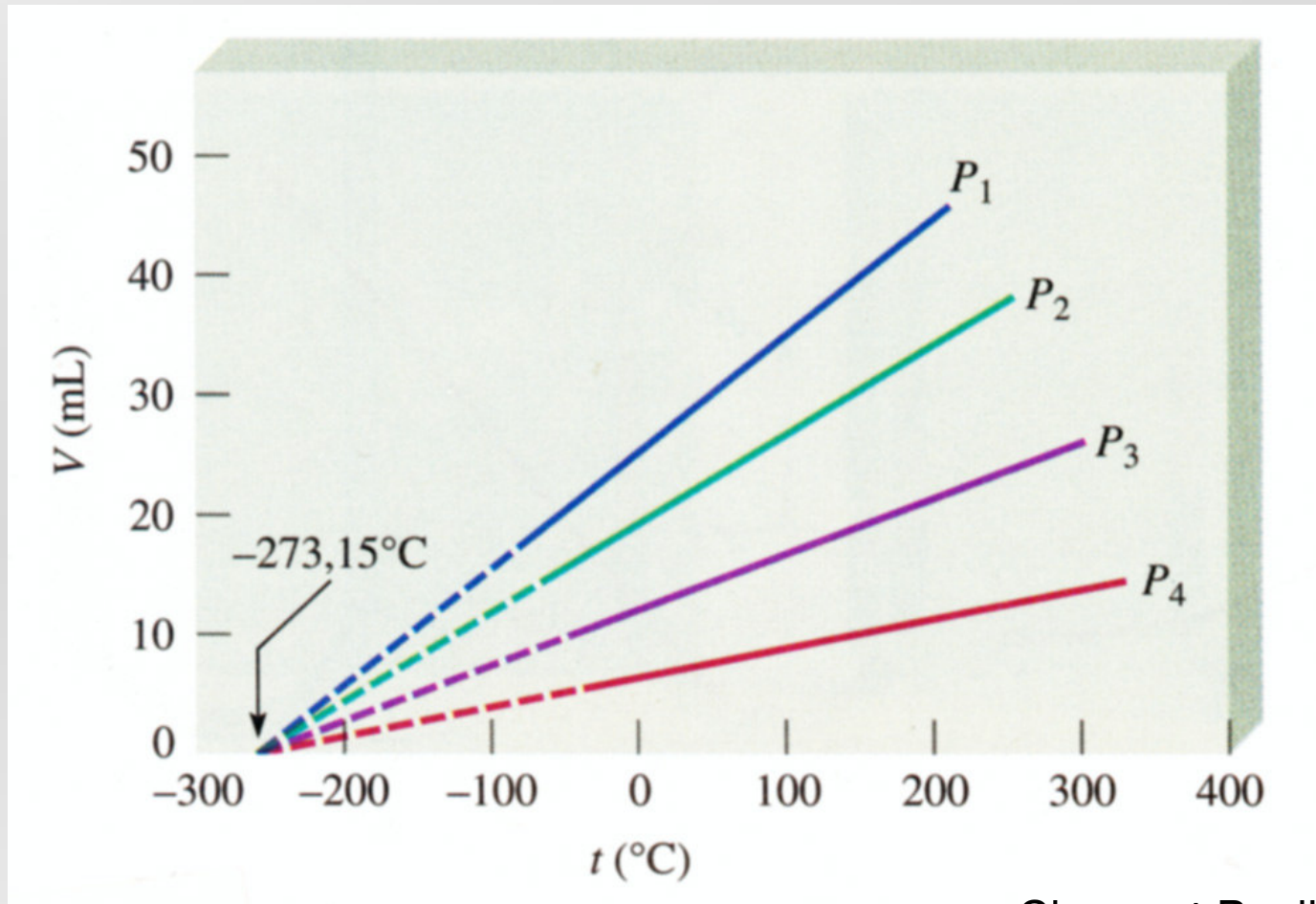
Chauffage ou refroidissement d'un gaz à pression constante



Loi de Charles

Chang et Papillon (2009)

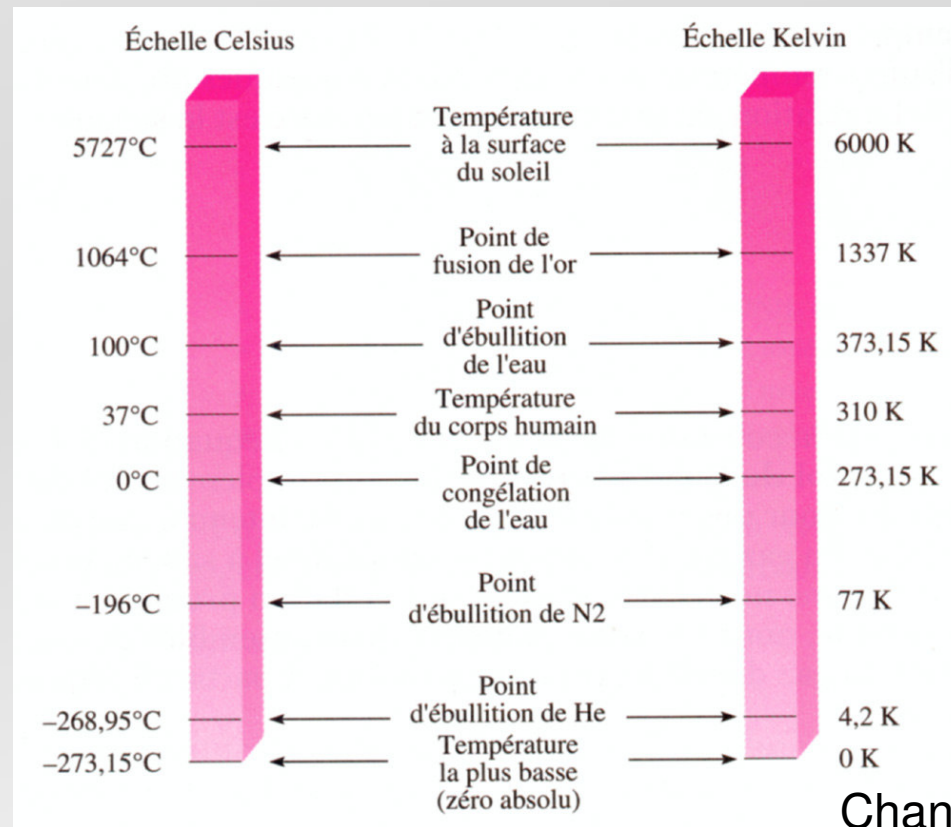
Loi de Gay-Lussac-Charles



Chang et Papillon (2002)

La température : l'échelle Kelvin

- **-273.15°C** est la température théorique la plus basse que l'on puisse atteindre.



Chang et Papillon (2002)

La température : l'échelle Kelvin

- Même graduation que l'échelle Celsius
 - $1^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K}$
- **$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$**
- **Autres échelles**
 - Échelle Fahrenheit : $T(^{\circ}\text{F}) = 1.8 * T(^{\circ}\text{C}) + 32$
 - Échelle Rankine : $T(^{\circ}\text{Ra}) = T(^{\circ}\text{F}) + 459,67$

Loi de Charles

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

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

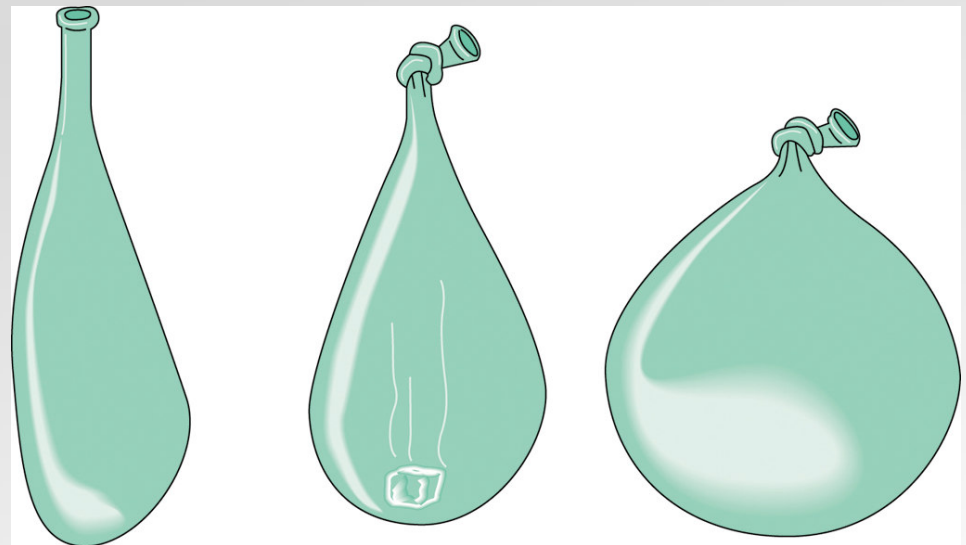
Qu'en est-il si le nombre de molécules change?

Loi d'Avogadro

- Pour une **pression** et une **température** constantes, le **volume** et le **nombre de moles** d'un gaz sont **directement proportionnels**.

$$V \propto n$$

$$V = k_3 n$$



Malone et Dolter (2010)

Loi d'Avogadro

- Si 2 gaz réagissent ensemble, le rapport entre leurs volumes respectifs est le même que le rapport entre le nombre de moles réagissant.

$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	→	$2\text{NH}_3(\text{g})$
1 molécule		+ 3 molécules		→ 2 molécules
1 mole		+ 3 moles		→ 2 moles
1 volume		+ 3 volumes		→ 2 volumes

Combinaison des les lois des gaz : La loi des gaz parfaits

- Loi de Boyle
 - n et T constants

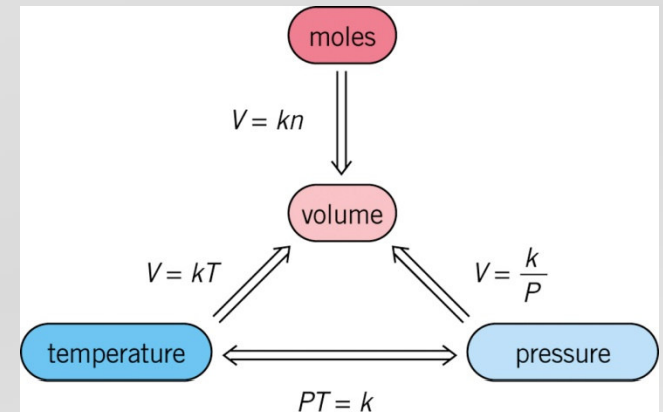
$$V \propto \frac{1}{P}$$

- Loi de Charles
 - n et P constants

$$V \propto T$$

- Loi d'Avogadro
 - P et T constants

$$V \propto n$$



Malone et Dolter (2010)

Combinaison des les lois des gaz : La loi des gaz parfaits

- La loi des gaz parfaits

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R \frac{nT}{P}$$

ou

$$PV = nRT$$

Illustration de la loi des gaz parfaits

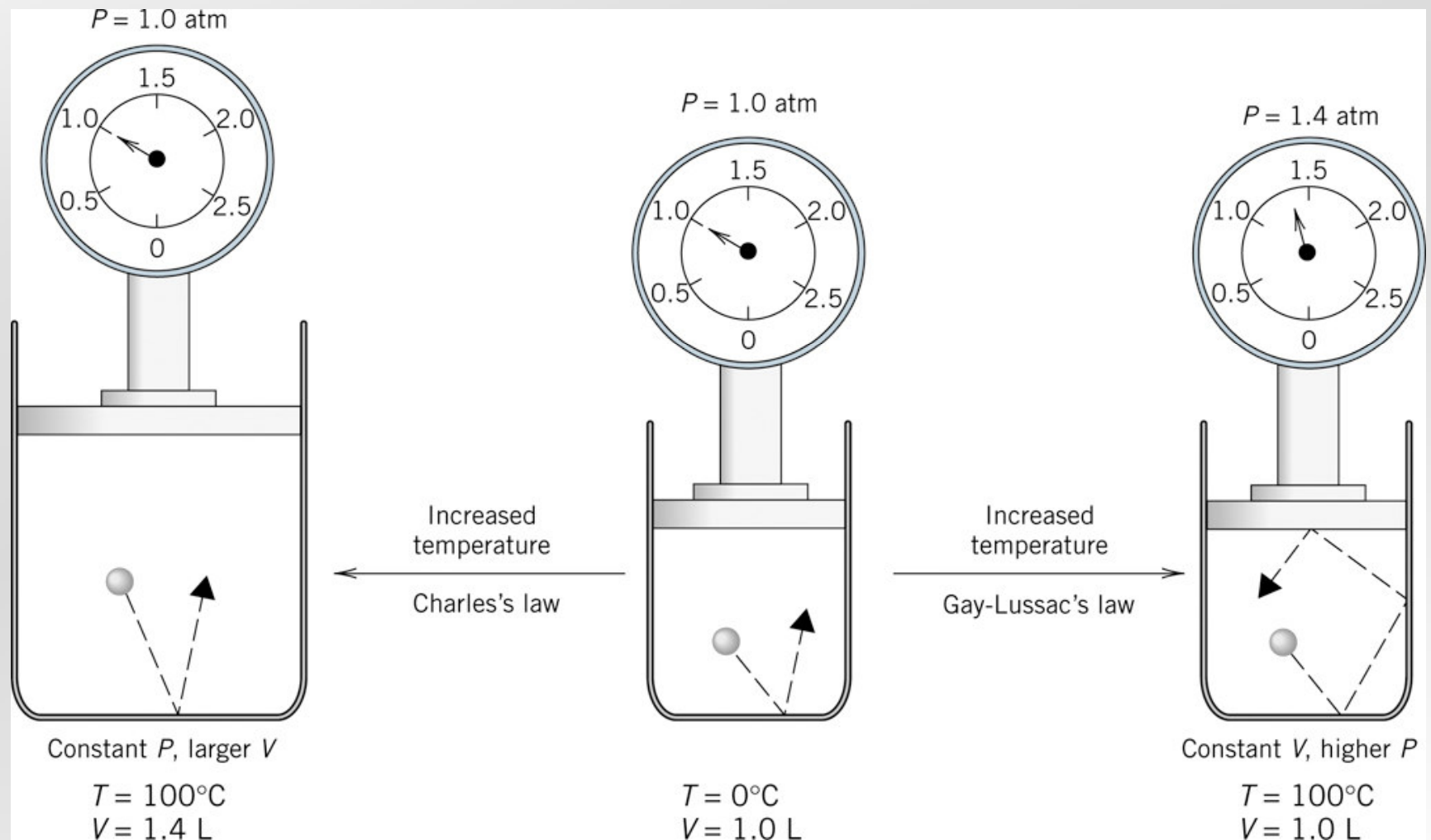
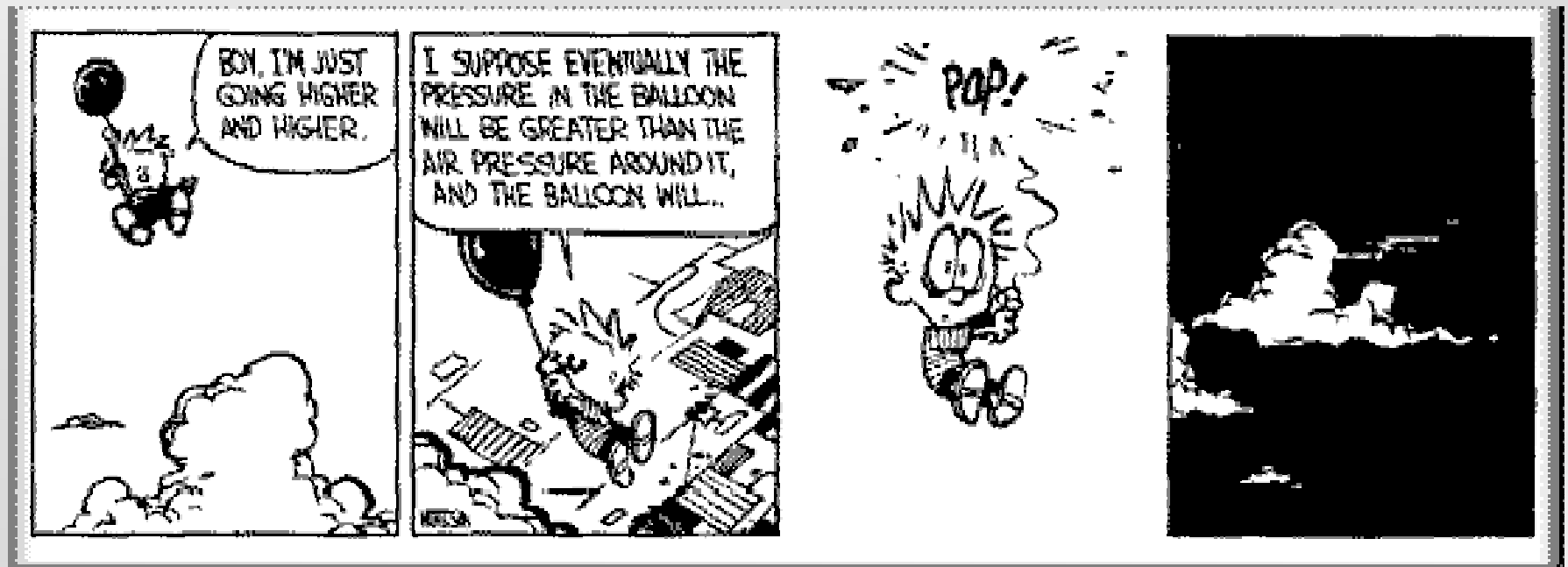


Illustration de la loi des gaz parfaits



La constante des gaz parfaits (R)

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{\text{Pression} * \text{volume}}{\text{mole} * \text{température}}$$

THE GAS CONSTANT

8.314 m³·Pa/mol·K
0.08314 liter·bar/mol·K
0.08206 liter·atm/mol·K
62.36 liter·mm Hg/mol·K
0.7302 ft³·atm/lb-mole·°R
10.73 ft³·psia/lb-mole·°R

Felder et Rousseau (1986)

Gaz parfait?

- Gaz pour lesquels la théorie cinétique s'applique
 - Molécules occupent un volume négligeable;
 - Aucune attraction/répulsion entre les molécules;
- Limitation de la loi des gaz parfaits
 - Faible température
 - Molécules sont proches les unes des autres
 - Les molécules bougent lentement
 - Haute pression
 - Les molécules sont proches les une des autres

Gaz parfait?

- Dans un **gaz parfait**, les molécules ni ne s'attirent ni ne se repoussent et elles occupent un volume très faible par rapport au contenant. Les gaz parfaits n'existent pas dans la réalité mais l'équation exprime tout de même bien le comportement des gaz réels.

Gaz parfaits aux conditions standard et normale

- Conditions de température et de pression normales (TPN) – 273,15K et 1 atm.

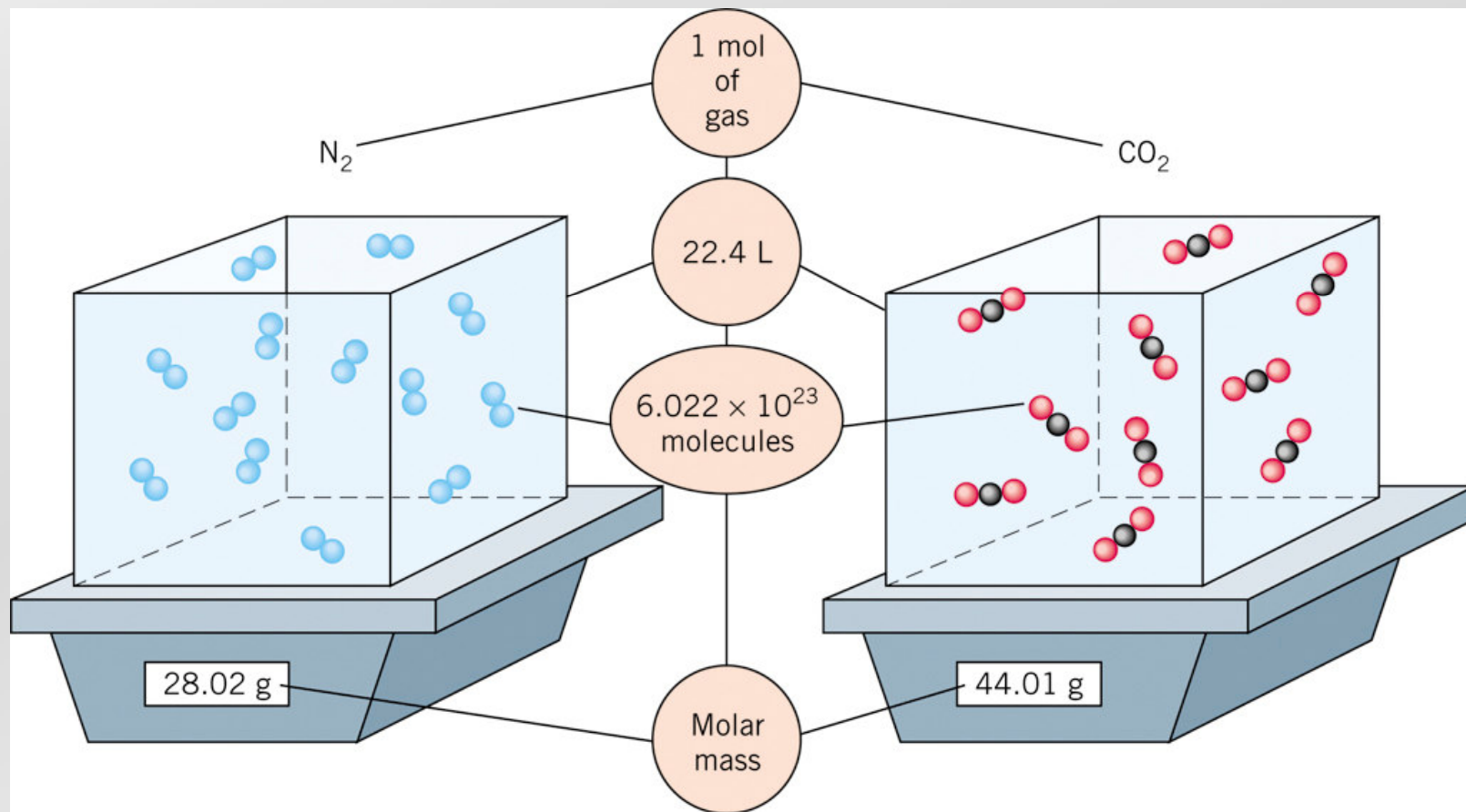


Chang et Papillon (2002)

La loi des gaz parfaits et la masse des gaz

- À partir de la loi des gaz parfait, et en faisant intervenir la masse moléculaire des gaz, il est possible de déterminer :
 - La masse volumique (masse/unité de volume) des gaz
 - La masse molaire (masse/mole) d'une gaz

La loi des gaz parfaits et la masse des gaz



Malone et Dolter (2010)

Masse volumique de certains gaz à TPN

- Masse volumique = *density*

TABLE 10-2

Densities of Some Gases

GAS	DENSITY [g/L (STP)]
H ₂	0.090
He	0.179
N ₂	1.25
Air (average)	1.29
O ₂	1.43
CO ₂	1.96
CF ₂ Cl ₂	5.40
SF ₆	6.52

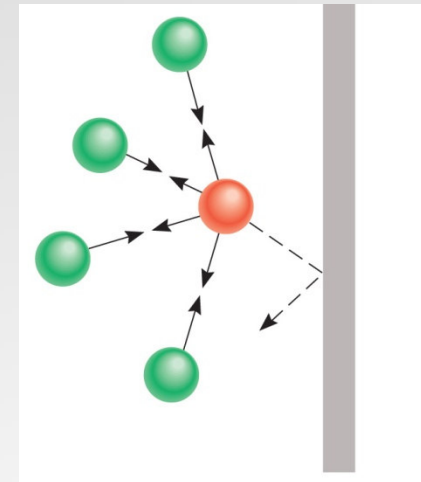
Malone et Dolter (2010)

Gaz parfait vs gaz réel

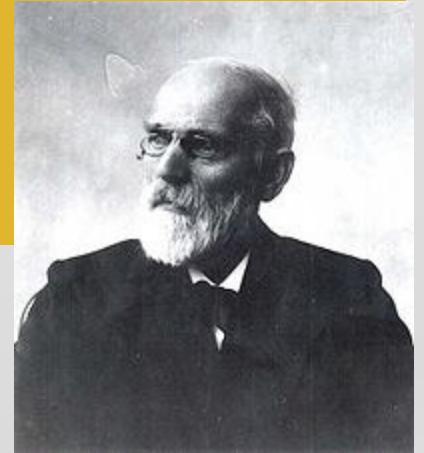
- Aux conditions de « gaz parfait », **les molécules n'exercent aucune force** entre elles;
 - Aucune attraction ni répulsion;
- Aux conditions de « gaz parfait », le **volume des molécules est négligeable** p/r à celui du contenant;
- (Bien évidemment) ces conditions ne se rencontrent pas toujours

Gaz parfait vs gaz réel

- \uparrow Pression : rapprochement des molécules = \uparrow forces intermoléculaires
- \downarrow Température : rapprochement des molécules = \uparrow forces intermoléculaires



Gaz parfait vs gaz réel



J. Van der Waals
1837 - 1923

- Van der Waals proposa une correction portant sur la pression exercée

$$P_{\text{parfait}} = P_{\text{observée}} + \frac{an^2}{V^2}$$

- Où a = constante, n = nombre de moles et V = volume
- L'imperfection dépend de la fréquence avec laquelle 2 molécules se rapprochent l'une de l'autre. Le nombre des rencontres augmente avec le carré du nombre de molécules par unité de volume $([n/V]^2)$.

Gaz parfait vs gaz réel

- Un autre facteur de correction est appliquée sur le volume occupé par les molécules;

$$V_{réel} = V_{contenant} - nb$$

- Où b = constante et n = nombre

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Pression corrigée Volume corrigé

Gaz parfait vs gaz réel

TABLEAU 4.3

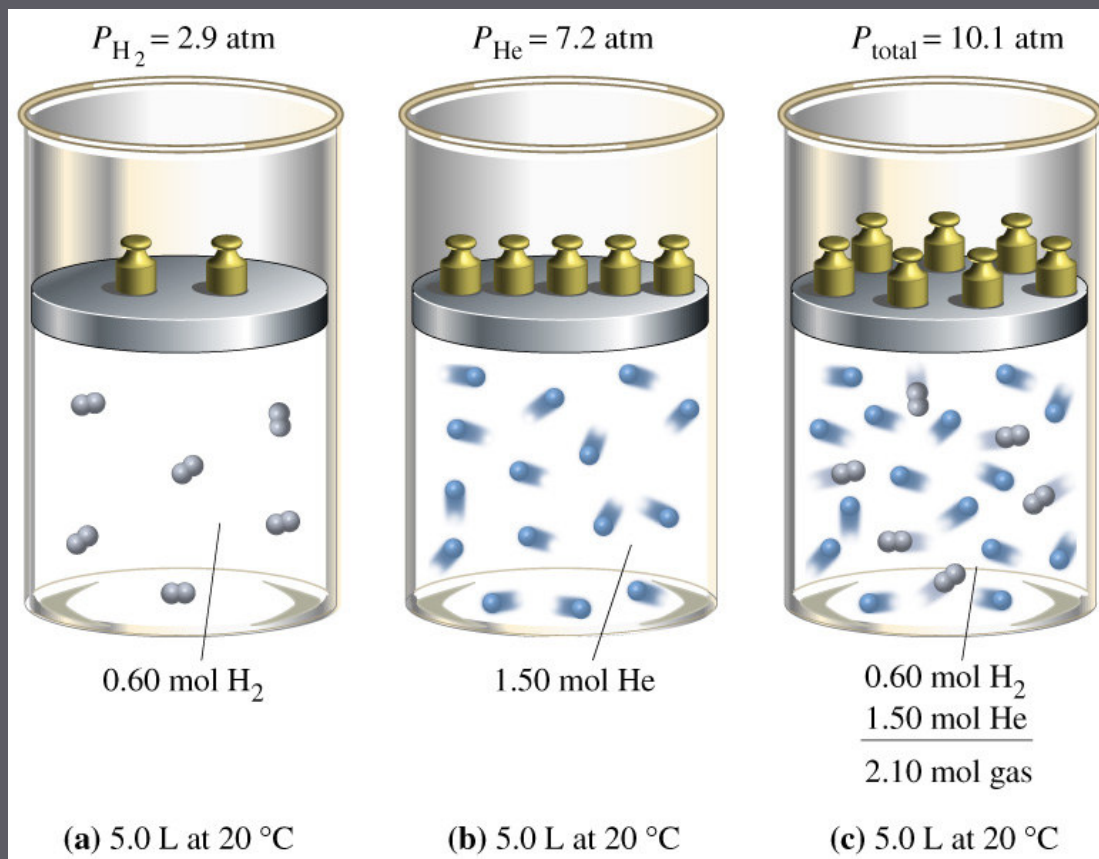
Constantes de Van der Waals pour certains gaz courants

Gaz	a (kPa · L ² /mol ²)	b (L/mol)
He	3,45	0,0237
Ne	21,4	0,0171
Ar	137	0,0322
Kr	235	0,0398
Xe	425	0,0511
H ₂	24,7	0,0266
N ₂	141	0,0391
O ₂	138	0,0318
Cl ₂	658	0,0562
CO ₂	364	0,0427
CH ₄	228	0,0428
CCl ₄	2067	0,138
NH ₃	423	0,0371
H ₂ O	553	0,0305

Chimie générale – © 2009 Chenelière Éducation inc.



John Dalton
1766 - 1844



http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio/text_images/C_H05/FG05_14.JPG

Loi de Dalton : Les pressions partielles

La loi de Dalton

- La pression partielle d'un gaz
 - La pression qu'exerce ce gaz indépendamment des autres gaz du mélange.

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

- La loi des pressions partielles de Dalton nous dit que la **pression totale** est donnée par la somme des **pressions partielles** de chacun des gaz présent.

La loi de Dalton

$$P_t = P_1 + P_2 + \dots P_i$$

$$P_t = \sum P_i = \sum \frac{n_i RT}{V}$$

La fraction molaire

$$P_i = y_i P_t$$

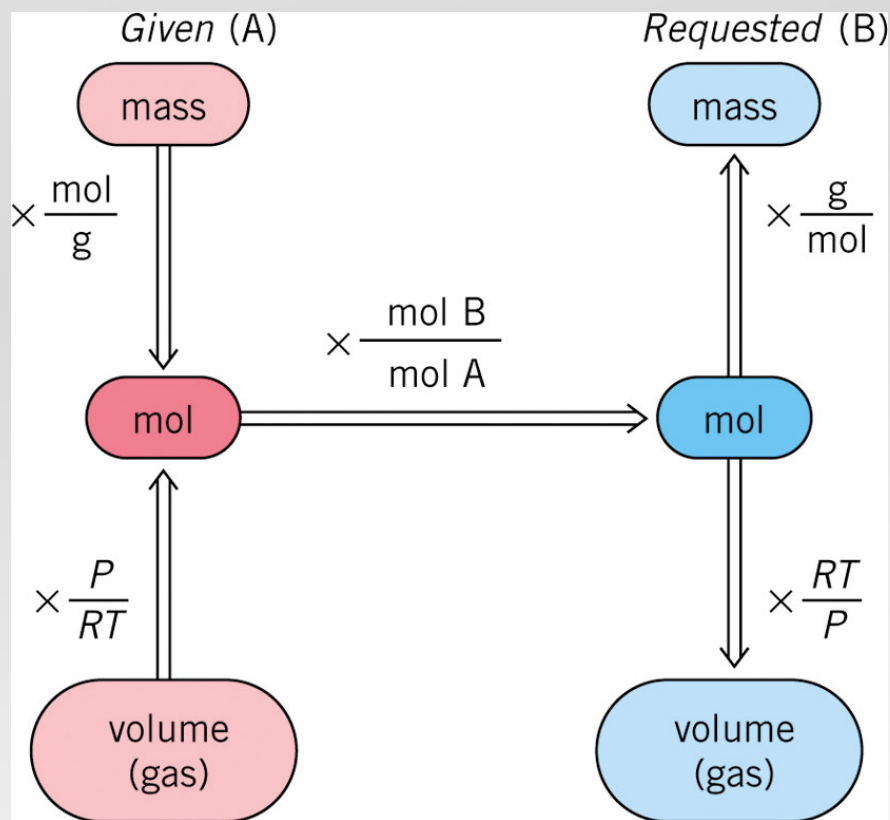
Où, y_i est la fraction molaire du gaz i dans le mélange gazeux

$$P_t = P_1 + P_2 + \dots P_i = y_A P_t + y_B P_t + \dots y_i P_t$$

La stœchiométrie des gaz

La stœchiométrie des gaz

- La procédure générale à suivre lorsqu'il y a des réactions chimiques impliquant des espèces gazeuses



En résumé...

- La description du comportement des gaz est basée sur la théorie cinétique des gaz;
- La combinaison des lois des gaz de Boyle, Charles et Avogadro a menée à l'élaboration de la loi des gaz parfaits;
 - Concept de pression
 - Échelle de température de Kelvin

En résumé...

- Loi des gaz parfaits
 - $PV=nRT$
- Loi des pressions partielles des gaz constitutifs (Loi de Dalton)
- Ces éléments doivent être considérés lors de réactions chimiques
 - Stœchiométrie des gaz

Exercices suggérés

- **Chang et Papillon (2009)**
 - **Chapitre 4** : 4-17, 4-36, 4-37, 4-46, 4.61, 4.73, 4.79, 4.93, 4.91.