

# Les gaz

# Les gaz: caractéristiques

- les gaz épousent le volume et la forme de leurs contenants
- les gaz sont compressibles alors que les liquides et les solides le sont très peu
- des gaz déversés dans un même contenant se mélangent uniformément et complètement
- les gaz ont des masses volumiques de beaucoup inférieures à celles des liquides et solides

# La pression des gaz

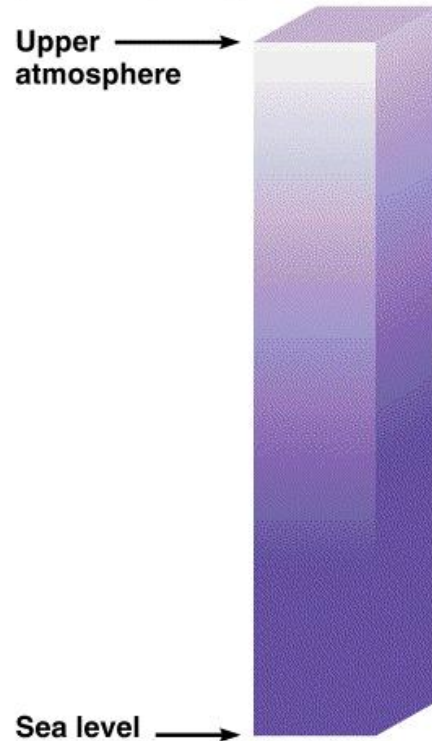
- les molécules d'un gaz exercent une pression lorsqu'elles frappent la surface de leur contenant
- unités pour la pression:  $\frac{\text{force}}{\text{surface}} \therefore \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa (pascal)}$
- la pression atmosphérique normale (1 atm):

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

# La pression atmosphérique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

**Column of Air  
Extending from  
Sea Level to the  
Upper Atmosphere**

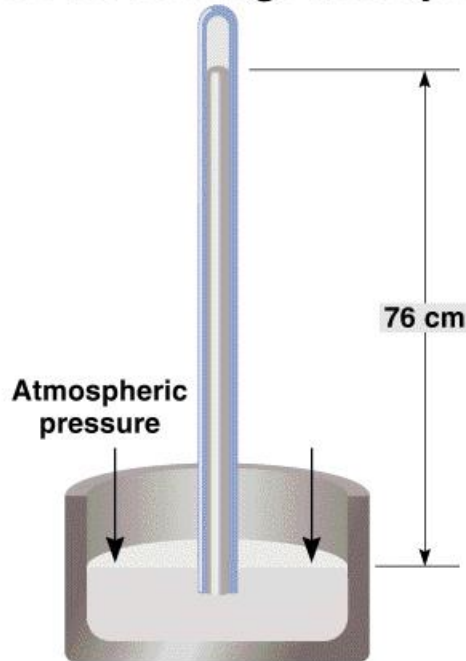


- la pression atmosphérique est la pression exercée par la colonne d'air située au-dessus d'une surface
- on ne sent pas la pression atmosphérique parce que nous y sommes physiologiquement adaptés

# La pression atmosphérique

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Barometer for Measuring Atmospheric Pressure



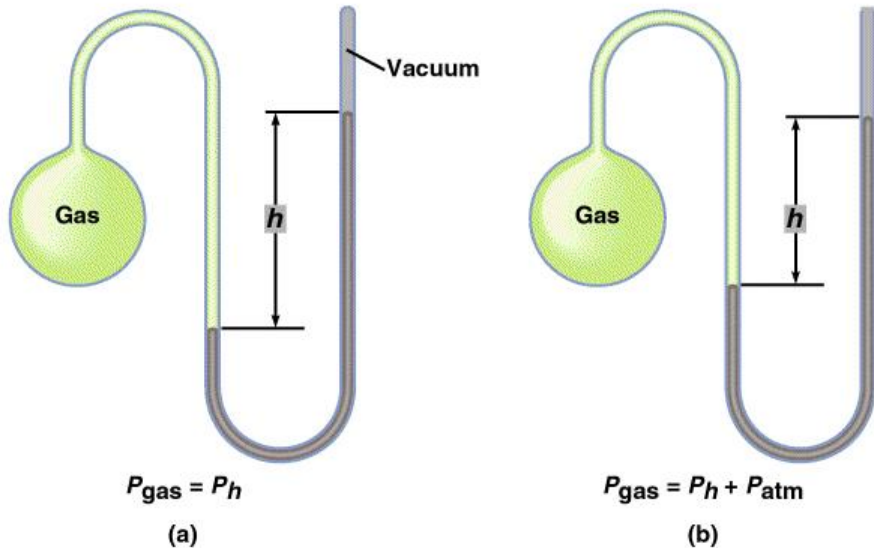
- on mesure la pression atmosphérique à l'aide d'un baromètre
- la colonne de mercure exerce une pression égale à la pression atmosphérique:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mm Hg} \\ &= 760 \text{ torr} \end{aligned}$$

# La pression d'un gaz

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Manometers Used to Measure Gas Pressures



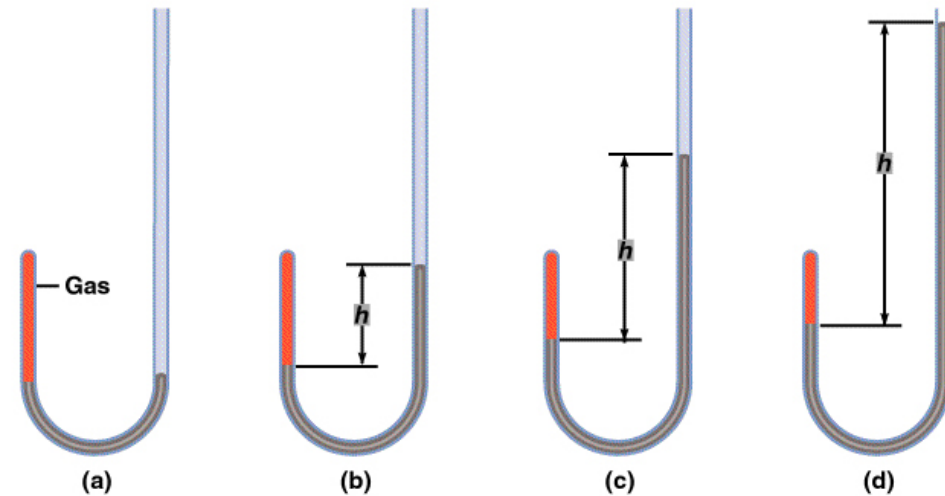
- la pression d'un gaz est mesurée à l'aide d'un manomètre
- on utilise Hg car il est très dense (13.6 g/mL) et permet la construction de baromètres et manomètres compact, sinon

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mm} \times 13.6 \\ &= 10\,300 \text{ mm H}_2\text{O} \\ &= 10.3 \text{ m H}_2\text{O}!!! \end{aligned}$$

# La loi de Boyle

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Apparatus for Studying the Relationship between Pressure and Volume of a Gas

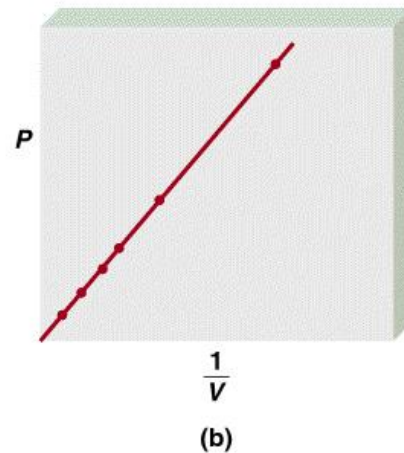
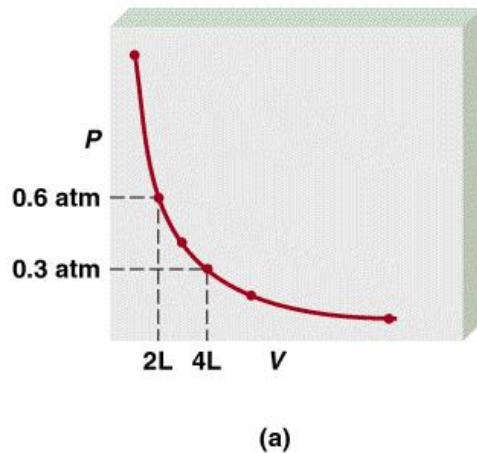


- Boyle a observé que le volume d'un gaz diminue (augmente) lorsque la pression exercée sur le gaz augmente (diminue)
- la loi de Boyle dit que le volume d'une masse de gaz maintenu à une température constante est inversement proportionnel à sa pression

# La loi de Boyle

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Boyle's Law Expressed Graphically



- à une température fixe:

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{ou} \quad V = \text{constante} \cdot \frac{1}{P}$$

$$PV = \text{constante}$$

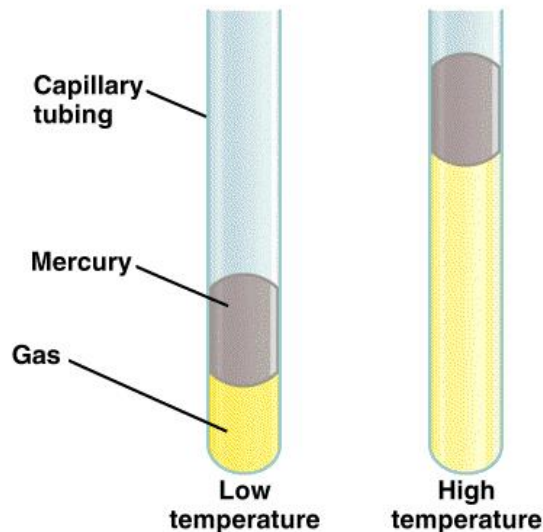
$$P_1 V_1 = \text{constante} = P_2 V_2$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

# La loi de Charles et Gay-Lussac

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Gas Expanding and Contracting

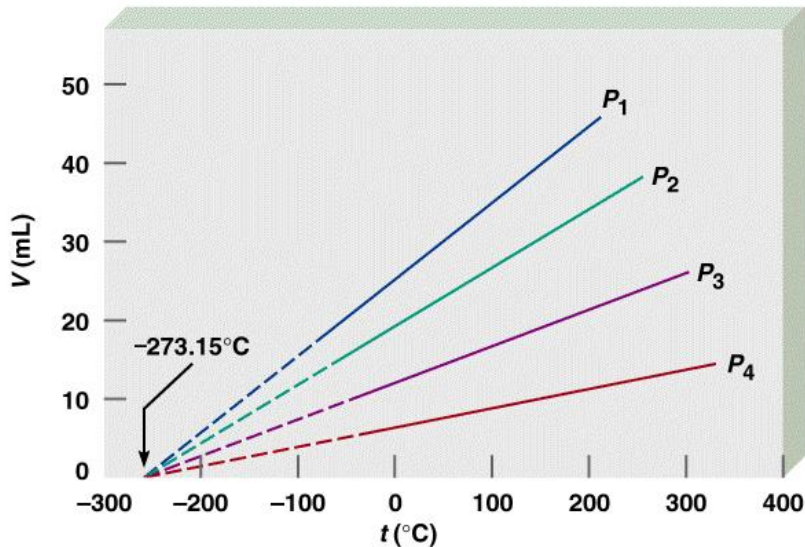


- Charles et Gay-Lussac ont observé qu'à pression constante, pour une masse donnée de gaz, le volume augmente lorsque la température augmente et diminue lorsque la température diminue

# L'échelle Kelvin

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Volume of Gas at Various Pressures



- les droites V vs. T ont des pentes différentes pour différentes pressions, mais l'extrapolation de chaque droite jusqu'à  $V = 0$  coupe l'axe à  $T = -273.15^{\circ}\text{C}$
- Kelvin a proposé que  $-273.15^{\circ}\text{C}$  est la température la plus basse que l'on puisse atteindre, i.e., le zéro absolu
- l'échelle Kelvin:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15^{\circ}\text{C}$$

# La loi de Charles et Gay-Lussac

- N.B. ces formules sont valides seulement si on exprime T en kelvins!!!

$$V \propto T \quad \text{ou} \quad V = \text{constante} \bullet T$$

$$\frac{V}{T} = \text{constante}$$

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

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

# La loi d'Avogadro

- l'hypothèse d'Avogadro (1811):

à la même température et à la même pression, des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules

- la loi d'Avogadro dit aussi que, à pression et à température constantes, le volume d'un gaz est directement proportionnel au nombre de moles de gaz présentes

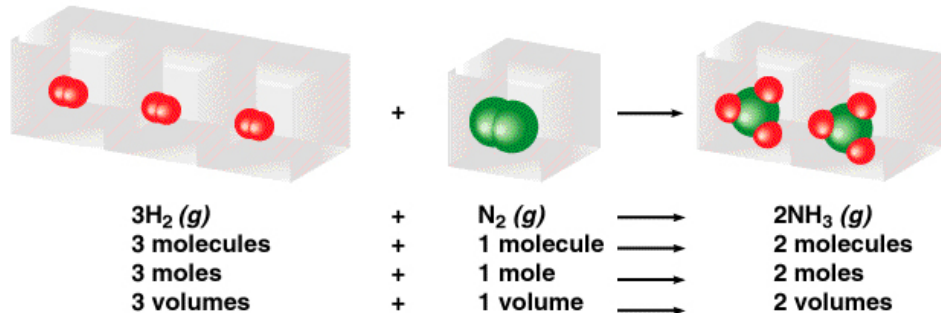
$$V \propto n$$

$$V = \text{constante} \cdot n$$

# La loi d'Avogadro

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Volume Relationship of Gases in a Chemical Reaction



- la loi d'Avogadro insiste que lorsque deux gaz réagissent ensemble et le(s) produit(s) est un gaz:

- le rapport entre les volumes des réactifs est un nombre simple
- le rapport entre le volume total des réactifs et le volume total des produits est un nombre simple

## L'équation des gaz parfaits

- loi de Boyle:  $V \propto \frac{1}{P}$  (n, T constants)
- loi de Charles:  $V \propto T$  (n, P constants)
- loi d'Avogadro:  $V \propto n$  (P, T constantes)

# L'équation des gaz parfaits

- on peut mettre les trois lois ensemble:

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

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

- l'équation des gaz parfaits:  $PV = nRT$
- R est la constante des gaz parfaits

# Les gaz parfaits

- un gaz parfait est un gaz théorique dont la pression, le volume, et la température obéissent l'équation des gaz parfaits
  - aucune attraction ou répulsion entre les molécules d'un gaz parfait
  - le volume des molécules d'un gaz parfait est négligeable par rapport au volume du contenant (i.e., l'espace dans le contenant est vide)
- l'approximation du gaz parfait est meilleure à haute T, basse P

# La constante des gaz parfaits

- à 0°C et 1 atm (TPN: température et pression normale), la plupart des gaz réels agit comme un gaz parfait
- on observe que pour une mole de n'importe quel gaz à TPN, le volume est environs 22.414 L

$$\therefore R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})}$$

$$R = 0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

- R est la constante des gaz parfaits

# L'équation des gaz parfaits

- Exemple: Calculez le volume (en litres) qu'occupent 2.12 moles de monoxyde d'azote (NO) à 6.54 atm et à 76°C.
- Solution:  $T = 349 \text{ K}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(2.12 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})(349 \text{ K})}{6.54 \text{ atm}}$$

$$V = 9.29 \text{ L}$$

# L'équation des gaz parfaits

- Exemple: Quel volume occupent 49.8 g de HCl à TPN?

- Solution:  $T = 273.15 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ atm}$

$$n = \frac{(49.8 \text{ g})}{(1.008 \text{ g/mol} + 35.45 \text{ g/mol})} = 1.366 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.366 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})(273.15 \text{ K})}{1.00 \text{ atm}}$$

$$V = 30.6 \text{ L}$$

# L'équation des gaz parfaits

- une forme modifiée de l'équation des gaz parfaits est parfois plus utile pour étudier les variations P, V, T d'un gaz

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2} \quad \therefore \quad \frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$$

- si le nombre de moles du gaz ne change pas

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

# L'équation des gaz parfaits

- Exemple: Un échantillon de radon gazeux radioactif d'un volume initial de 4.0 L, à une pression initial de 1.2 atm et à une température de 66°C, subit une modification qui porte son volume et sa température à 1.7 L et à 42°C. Quelle est la pression finale? Supposez que le nombre de moles reste constant.

- Solution:  $T_1 = 339 \text{ K}$  et  $T_2 = 315 \text{ K}$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{T_1} \bullet \frac{T_2}{V_2}$$

$$P_2 = \frac{(1.2 \text{ atm})(4.0 \text{ L})}{339 \text{ K}} \bullet \frac{315 \text{ K}}{1.7 \text{ L}} = 2.6 \text{ atm}$$

## La masse volumique et la masse molaire d'un gaz

- la loi des gaz parfaits permet de déterminer la masse volumique ( $\rho$ ) ou la masse molaire ( $M$ ) d'un gaz

$$PV = nRT \quad \therefore \quad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad \therefore \quad \frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{\rho RT}{P}$$

## La masse volumique et la masse molaire d'un gaz

- Exemple: La masse volumique d'un composé organique gazeux est de 3.38 g/L, à 40°C et à 1.97 atm. Quelle est sa masse molaire?

- Solution:

$$M = \frac{\rho RT}{P}$$

$$M = \frac{(3.38 \text{ g/L})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K})(313 \text{ K})}{1.97 \text{ atm}}$$

$$M = 44.1 \text{ g/mol}$$

# La loi des pressions partielles de Dalton

- les formules qu'on vient de voir sont pour des gaz purs
- la loi des pressions partielles de Dalton dit que la pression totale d'un mélange de gaz est la somme des pressions que chaque gaz exercerait s'il était seul
- la pression partielle d'un gaz dans un mélange est cette pression que le gaz exercerait s'il était seul
- la loi des pressions partielles est consistante avec l'absence d'attractions/répulsions dans un gaz parfait

# La loi des pressions partielles de Dalton

- la pression partielle d'un gaz A,  $P_A$ , dans un mélange de gaz est

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

- la loi des pressions partielles dit que la pression totale,  $P_T$ , est donnée par

$$P_T = P_A + P_B + P_C + \dots$$

$$P_T = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \dots$$

$$P_T = (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{RT}{V} = n_T \frac{RT}{V}$$

# La loi des pressions partielles de Dalton

- la fraction molaire,  $X_A$ , est donnée par

$$X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

- d'après la loi des pressions partielles

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{\frac{n_A RT}{V}}{\frac{n_T RT}{V}} = \frac{n_A}{n_T} = X_A$$

$$P_A = X_A P_T$$

# La loi des pressions partielles de Dalton

- Exemple: Un échantillon de gaz naturel contient 8.24 mol de  $\text{CH}_4$ , 0.421 mol de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et 0.116 mol de  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Si la pression totale est de 1.37 atm, quelle est la pression partielle de chacun des gaz?

- Solution:

$$n_T = 8.24 + 0.421 + 0.116 = 8.78 \text{ mol}$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{8.24 \text{ mol}}{8.78 \text{ mol}} = 0.938$$

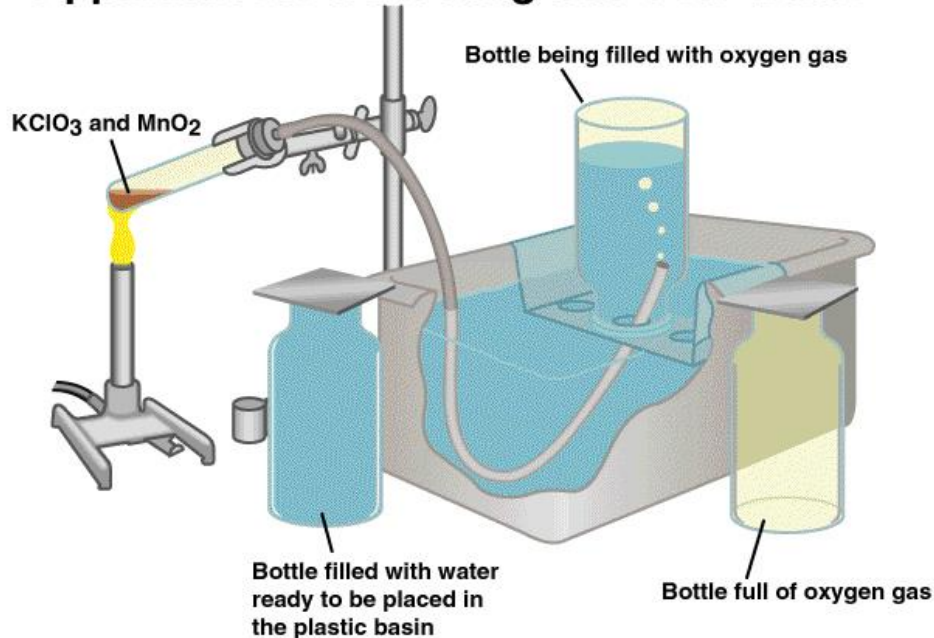
$$P_{\text{CH}_4} = X_{\text{CH}_4} \cdot P_T = 0.938 \cdot 1.37 \text{ atm} = 1.29 \text{ atm}$$

- de la même façon, on calcule que les pressions partielles de  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  sont 0.0657 atm et 0.0181 atm, respectivement

# La loi des pressions partielles de Dalton

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Apparatus for Collecting Gas over Water

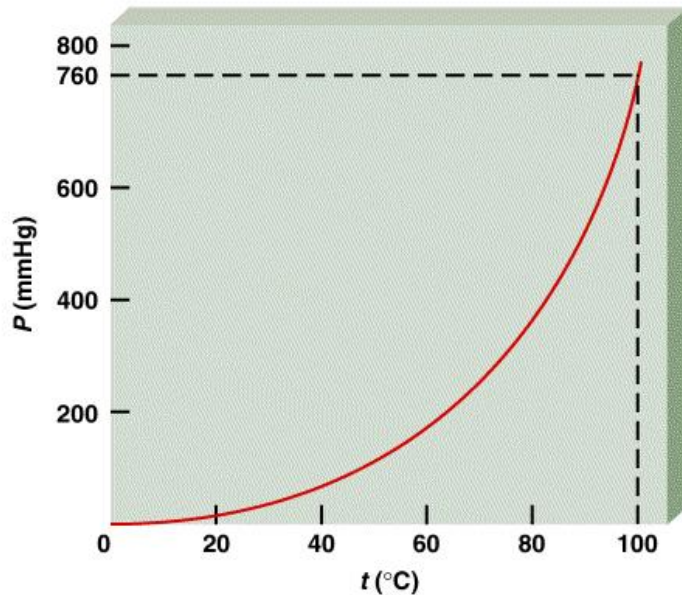


- souvent, on recueille un gaz par déplacement d'eau
- eg.;  $\text{KClO}_3(\text{s})$  décompose pour donner  $\text{KCl}(\text{s})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$  et parce que  $\text{O}_2(\text{g})$  est très peu soluble dans l'eau, le  $\text{O}_2(\text{g})$  déplace l'eau dans la bouteille renversée

# La loi des pressions partielles de Dalton

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Pressure of Water Vapor Versus Temperature



- dans la bouteille renversée, au-dessus de l'eau, on ne doit pas oublier la pression due à la vapeur d'eau

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O} \quad \therefore \quad P_{O_2} = P_T - P_{H_2O}$$

- la pression partielle due à la vapeur d'eau est très bien connue en fonction de la température
- le même principe applique à chaque gaz qui est très peu soluble dans l'eau

# La loi des pressions partielles de Dalton

- Exemple: On prépare de l'hydrogène en faisant réagir du calcium avec de l'eau. L'hydrogène est recueilli à l'aide d'un montage comme on vient juste de voir. Le volume de gaz recueilli à 30°C et à 988 mm Hg est de 641 mL. Quelle est la masse de l'hydrogène obtenue? La pression de la vapeur d'eau à 30°C est de 31.82 mm Hg.
- Solution:

$$P_{\text{H}_2} = 988 \text{ mm Hg} - 31.82 \text{ mm Hg} = 956 \text{ mm Hg} = 956 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1.258 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} V = n_{\text{H}_2} RT \quad \therefore \quad n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT} = \frac{(1.258 \text{ atm})(0.641 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})(303 \text{ K})} = 0.0324 \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2} = 0.0324 \text{ mol} \cdot \frac{2.016 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 0.0653 \text{ g}$$

# La théorie cinétique des gaz

- on est arrivé à l'équation des gaz parfaits empiriquement, i.e., on ne comprends pas *pourquoi*  $PV=nRT$
- Maxwell et Boltzmann ont essayé d'expliquer les propriétés physiques des gaz à partir des mouvements des molécules individuelles du gaz
- dans un gaz parfait, il n'y a pas d'attractions ou de répulsions entre les molécules du gaz donc l'énergie du gaz provient entièrement de l'énergie cinétique des molécules individuelles
- l'énergie cinétique d'une molécule dépend seulement sur la masse et la vitesse de la molécule

# Les postulats de la théorie cinétique des gaz

- un gaz est formé de molécules séparées les uns des autres par des distances beaucoup plus grandes que leurs propres dimensions, i.e., le volume d'une molécule est négligeable
- les molécules gazeuses sont constamment en mouvement dans toutes les directions et elles s'entrechoquent fréquemment et ces collisions sont parfaitement élastiques, i.e., l'énergie totale (cinétique) de toutes les molécules d'un système ne change pas
- les molécules gazeuses n'exercent aucune force attractive ou répulsive entre elles
- l'énergie cinétique moyenne des molécules d'un gaz est proportionnelle à la température de ce gaz en kelvins, et deux gaz à la même température ont la même énergie cinétique moyenne

# La théorie cinétique des gaz

- l'énergie cinétique moyenne des molécules d'un gaz est donnée par

$$E_c = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

où  $\overline{v^2}$  est la moyenne des carrés des vitesses

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}$$

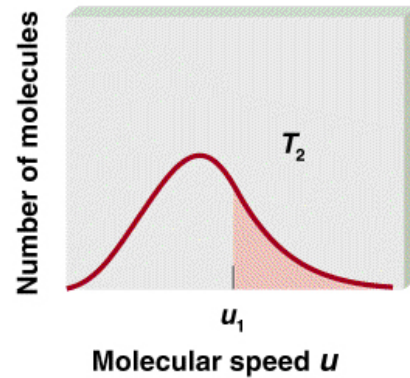
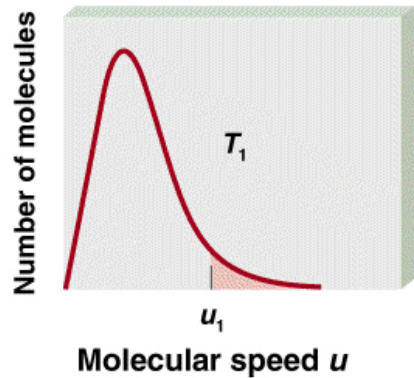
- le dernier postulat dit que:  $\frac{1}{2} m \overline{v^2} \propto T \quad \therefore \quad \frac{1}{2} m \overline{v^2} = kT$

où  $k$  est la constante de Boltzmann

# La théorie cinétique des gaz

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

## Maxwell Speed Distribution Curves at Two Different Temperatures



- la distribution de Maxwell décrit la probabilité de trouver une molécule avec une certaine vitesse à une température donnée
- la vitesse la plus probable augmente lorsque la température augmente
- il y a une plus grande dispersion dans les vitesses à haute température

# La théorie cinétique des gaz

- avec la théorie cinétique des gaz et la distribution de Maxwell, on peut dériver l'équation suivante:

$$PV = \frac{1}{3} nM \overline{v^2}$$

- mais nous savons empiriquement que  $PV=nRT$ , donc

$$\frac{1}{3} nM \overline{v^2} = nRT \quad \therefore \quad \overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

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

- la vitesse quadratique moyenne,  $v_{\text{quadr}}$ , augmente lorsque  $T$  augmente ou la masse molaire,  $M$ , diminue
- afin que  $v_{\text{quadr}}$  sort en m/s (i.e., SI),  $M$  doit être donné en kg/mol (SI) et  $R$  doit être exprimé par 8.314 J/K (SI)

# La théorie cinétique des gaz

- Exemple: Calculez la vitesse moyenne des molécules de chlore ( $\text{Cl}_2$ ) en mètres par seconde à  $20^\circ\text{C}$ .

- Solution:  $T = 293 \text{ K}$  et  $M = 70.90 \text{ g/mol} = 0.07090 \text{ kg/mol}$

$$v_{\text{quadr}} = \sqrt{\frac{(3)(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(293 \text{ K})}{0.07090 \text{ kg/mol}}} = 321 \text{ m/s}$$

- N.B. la théorie cinétique des gaz nous permet de calculer  $v_{\text{quadr}}$  pour He et  $\text{H}_2$  et on observe qu'elle approche la vitesse de libération pour la Terre ( $1.1 \times 10^4 \text{ m/s}$ ). Ces deux gaz peuvent donc s'échapper de notre atmosphère.

- Dans un contenant de 5.00 L, on a 8.22 g de  $O_2(g)$  et une pression de 1.00 atm. Dans un autre contenant de 5.00 L, on a 8.22 g de  $N_2(g)$  et une pression de 1.00 atm. Quelle est la vitesse moyenne (ou vitesse quadratique) des molécules dans chaque contenant? On place tout le  $O_2(g)$  et tout le  $N_2(g)$  dans un troisième contenant de 5.00 L qui est maintenu à 25.0°C. Quelle est la pression totale dans ce contenu? En moyenne, est-ce que les molécules de  $O_2(g)$  possèdent plus d'énergie cinétique, la même énergie cinétique, ou moins d'énergie cinétique que les molécules de  $N_2(g)$ ? Vous n'avez pas besoin d'expliquer votre raisonnement (c'est-à-dire, tout simplement fournir la réponse).