

ÉTAT GAZEUX

PLAN

- **COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE**
 - ◆ Relations particulières entre variables d'état
 - ◆ Equation d'état des gaz parfaits
 - ◆ Pressions partielles
 - ◆ Conditions de mesure d'un gaz
- **COMPORTEMENT MICROSCOPIQUE : THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ PARFAITS**
 - ◆ Energie cinétique moyenne
 - ◆ Pression d'un gaz parfait
- **CORRESPONDANCE DES APPROCHES MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE**
- **COMPORTEMENT DES GAZ RÉELS**
 - ◆ Origine des écarts à l'état de gaz parfait
- **TRAVAIL ET POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ PARFAIT**
- **NOTION DE CHALEUR ET CAPACITÉS CALORIFIQUES DES GAZ PARFAITS**
- **DIFFUSION ET DISSOLUTION D'UN GAZ**

RAPPEL

GAZ

Population d'atomes ou de molécules indépendants les uns des autres, dont l'énergie d'agitation thermique est bien supérieure aux énergies de liaison intermoléculaire.

GAZ PARFAITS

- Molécules assimilables à des points immatériels (sans volume propre)
- Molécules très éloignées les unes des autres, sans force d'interaction (parfaitement indépendantes)
- Les forces de répulsion ne se manifestent que lors de chocs élastiques, sans perte d'énergie cinétique totale entre deux molécules ($E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$)

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

- **Lois observables** traduisant la dépendance entre les variables d'état du gaz parfait :
 - ⇒ quantité de matière
 - ⇒ volume
 - ⇒ pression
 - ⇒ température

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE

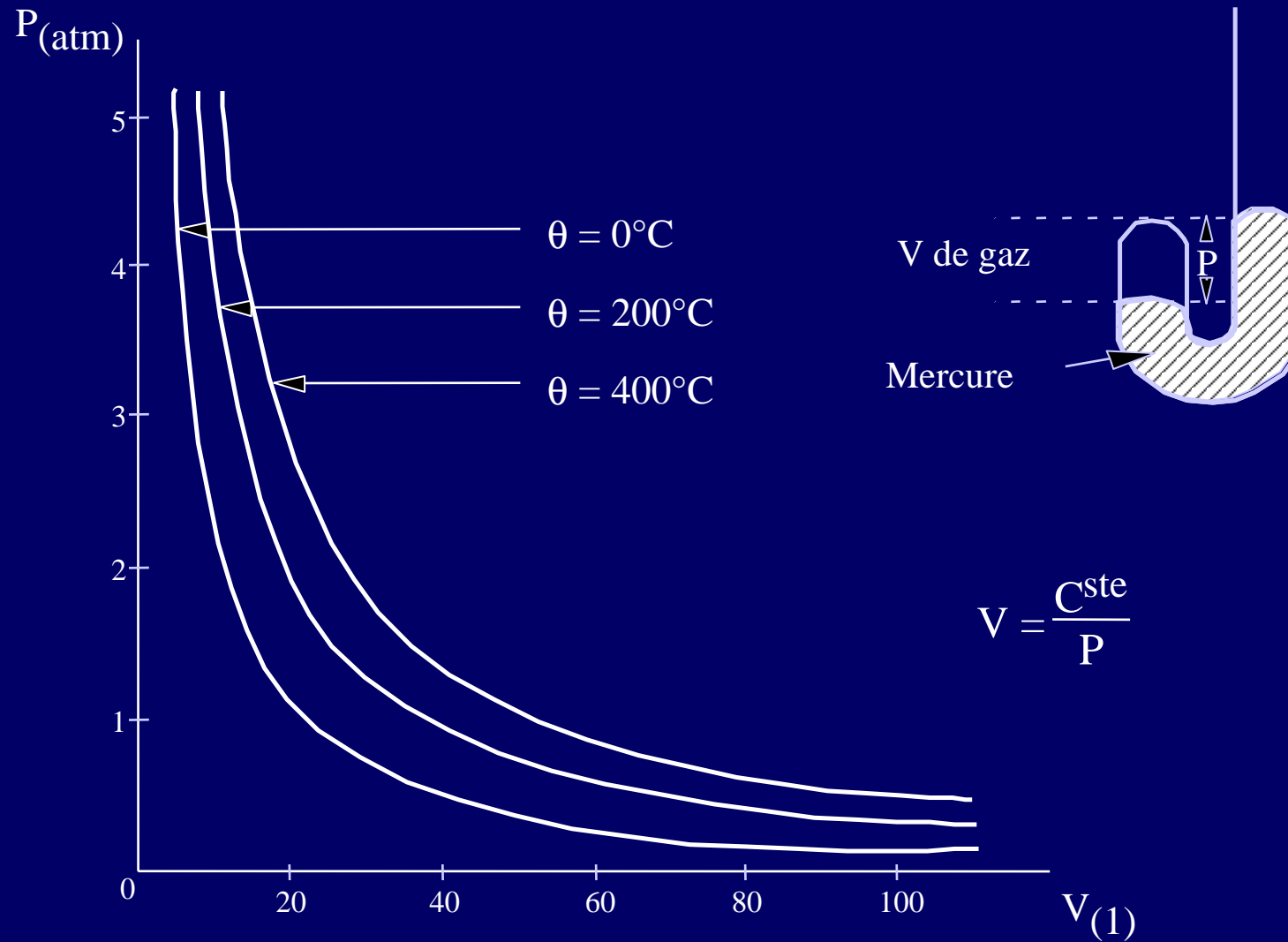
- **Théorie cinétique des gaz** (comportement des molécules réelles lors des collisions)

RELATIONS PARTICULIÈRES ENTRE VARIABLES D'ÉTAT

- Relation **PRESSION-VOLUME** (n et T constants)
ou loi de Boyle-Mariotte
- Relation **VOLUME-TEMPÉRATURE** (n et P constants)
ou loi de Charles
- Relation **PRESSION-TEMPÉRATURE** (n et V constants)
ou loi de Gay-Lussac
- **EQUATION D'ÉTAT** du gaz parfait

$$PV = nRT$$

RELATION PRESSION-VOLUME (*n et T fixés*)



$$V = \frac{C^{ste}}{P}$$

COURBES ISOTHERMES ($PV = C^{ste}$)

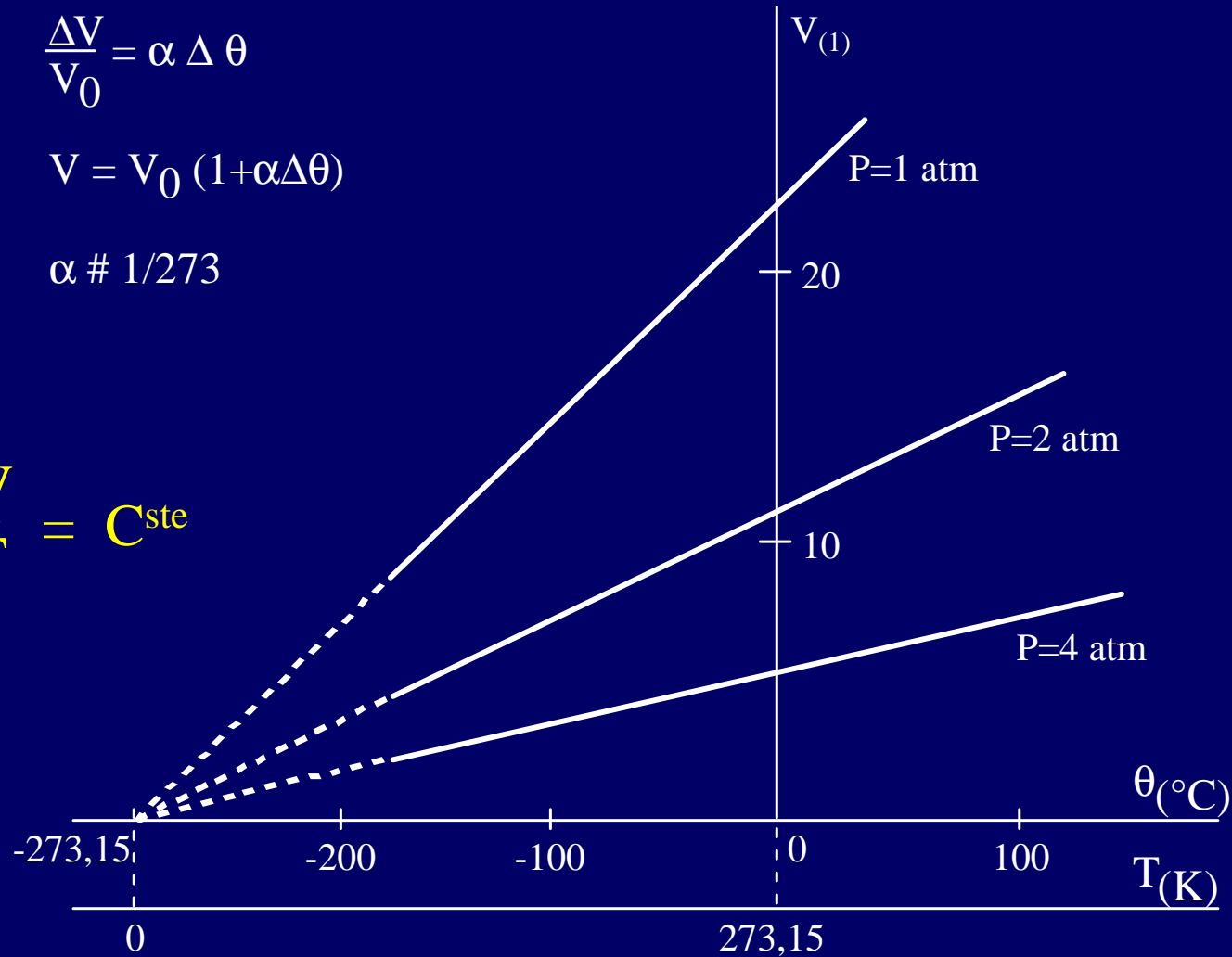
RELATION VOLUME-TEMPERATURE (*n et P constants*)

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha \Delta \theta$$

$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta \theta)$$

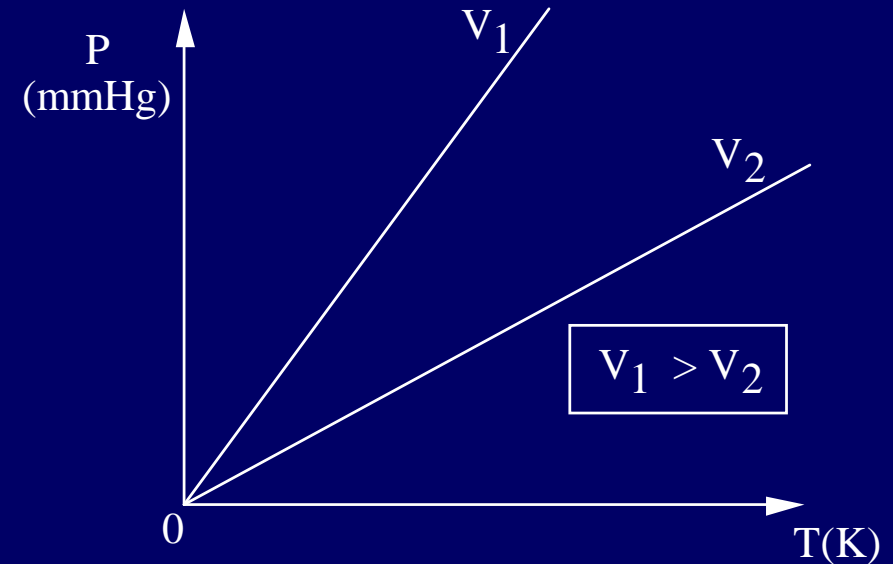
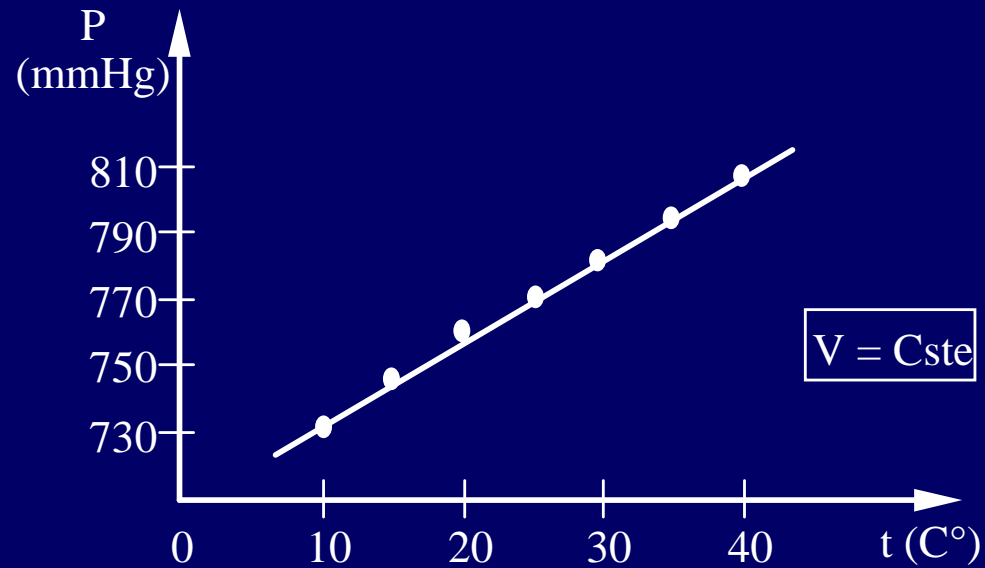
$$\alpha \# 1/273$$

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = C^{ste}$$



COURBES ISOBARES ($V / T = C^{ste}$)

RELATION PRESSION-TEMPERATURE (*n* et *V* constants)



$$\frac{\Delta P}{P_0} = \beta \cdot \Delta \theta$$

$$P = P_0 (1 + \beta \Delta \theta)$$

$$\beta \approx 1/273$$

COURBES ISOCHORES
($P / T = C^{ste}$)

ÉQUATION D'ÉTAT : $f(P, V, T) = C^{ste}$ (n fixé)

- Pour une quantité n de gaz parfait, considérons 3 états :
état 1 = T_1 V_1 P_1 **T et T_1 , exprimées en °K**
état 2 = T V_1 P_2
état 3 = T V P

Appliquons les différentes relations décrites :

- ◆ Passage "état 1 \rightarrow état 2" à volume constant V_1 : isochore

$$\frac{P_2}{T} = \frac{P_1}{T_1} \quad \text{d'où :} \quad P_2 = P_1 \frac{T}{T_1}$$

- ◆ Passage "état 2 \rightarrow état 3" à température constante T :
isotherme

$$P_2 V_1 = PV \quad \text{d'où :} \quad \left(P_1 \cdot \frac{T}{T_1} \right) V_1 = PV \quad \text{d'où :} \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{PV}{T}$$

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} = C^{ste}$$

CONSTANTE DES GAZ PARFAITS

- Equation d'état d'une quantité n de gaz parfait $PV / T = Cste$

D'après la loi d'Avogadro, pour une mole de gaz, le volume molaire gazeux normal est de 22,414 litres ($0,022414 \text{ m}^3$) à 0°C ($273,15 \text{ K}$) sous une atmosphère ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), soit :

$$\frac{22,414 \times 1}{273,15} = 0,08206 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = R$$

$R = 8,3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, en unités internationales ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$ et $\text{J} = \text{N.m}$)

- Equation d'état pour n moles de gaz parfait: $PV = n RT$

seul intervient le nombre de molécules et non leur nature...

PRESSION PARTIELLE

- La pression partielle d'un gaz dans un mélange peut être définie comme la pression qu'il exercerait s'il occupait seul le même volume que le mélange, à la même température.
- Dans une enceinte de volume V , à température T , un mélange gazeux, constitué de n_a moles de gaz A, n_b de gaz B et n_c de gaz C, exerce une pression totale P_T :

$$P_T V = (n_a + n_b + n_c) RT \quad \text{et} \quad \begin{aligned} P_a V &= n_a RT \\ P_b V &= n_b RT \\ P_c V &= n_c RT \\ (P_a + P_b + P_c) V &= (n_a + n_b + n_c) RT \end{aligned}$$

Soit : **$P_T = P_a + P_b + P_c = \Sigma$ pressions partielles**

- **Loi de Dalton**

Chaque gaz apporte une contribution proportionnelle à sa fraction

molaire $P_i = P_T \times \frac{n_i}{n_T}$ et la pression totale du mélange est la

somme des pressions partielles

CONDITIONS DE MESURE DU VOLUME D'UN GAZ

- **STANDARD TEMPERATURE, PRESSURE, DRY (STPD)**, par exemple pour \dot{V}_{O_2}

$$T = 273 \text{ K} \quad P = 101,3 \text{ kPa}$$

- **BODY TEMPERATURE, PRESSURE, SATURATED (BTPS)**, par exemple pour \dot{V}_A

$$T = 310 \text{ K (37°C)} \quad P_{\text{H}_2\text{O saturante à 37°C}} = 47 \text{ mmHg} = 6,27 \text{ kPa}$$

$$P = P_B - P_{\text{H}_2\text{O saturante à 37°C}} = 101,3 - 6,27 = 95 \text{ kPa}$$

- **AMBIANT TEMPERATURE, PRESSURE, SATURATED (ATPS)**

Par exemple : dans un labo à 25°C

$$\theta = 25^\circ\text{C} , P_B = 740 \text{ mmHg} = 98,6 \text{ kPa} , P_{\text{H}_2\text{O SAT. À 25°C}} = 25 \text{ mmHg} = 3,3 \text{ kPa}$$

$$T = 298 \text{ K} \quad P = 98,6 - 3,3 = 95,3 \text{ kPa}$$

Degré d'hygrométrie: $P_{\text{H}_2\text{O ambiante}} / P_{\text{H}_2\text{O saturante}}$ à la même température

PRESSIONS PARTIELLES DES GAZ RESPIRATOIRES

AIR ATMOSPHERIQUE

AIR V. AERIENNES SUPERIEURES

AIR ALVEOLAIRE

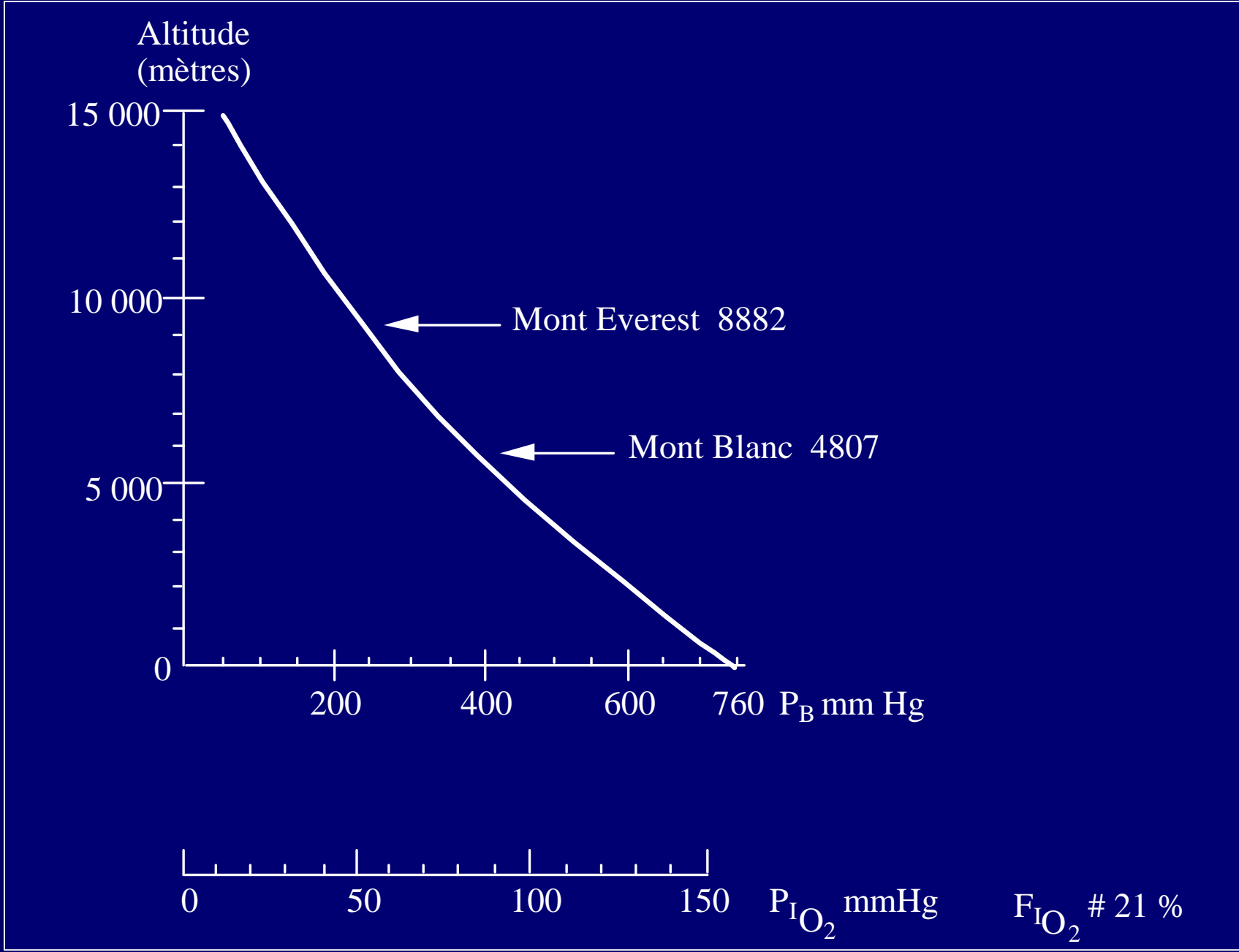
AIR EXPIRE

Froid, non saturé en Vapeur d'eau

37°C, saturé en vapeur d'eau

	mmHg	%	mmHg	%	mmHg	%	mmHg	%
N ₂	597	78,6	563	75,0	569	75,0	566	74,5
O ₂	159	20,8	149,7	19,7	104	13,6	120	15,7
CO ₂	0,3	0,04	0,3	0,04	40	5,2	27	3,6
H ₂ O	3,7	0,5	47	6,2	47	6,2	47	6,2
Total	760	100	760	100	760	100	760	100

$$P_{O_2} + P_{CO_2} + P_{N_2} = P_{atm} - P_{H_2O}$$



THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

- Description **microscopique** à partir d'une théorie considérant que les effets macroscopiques observés sont la résultante statistique des comportements individuels d'un grand nombre de molécules (mole)
- **Hypothèses :**
 - ◆ molécules ponctuelles, en mouvement incessant et désordonné, sans interaction
 - ◆ déplacement en ligne droite entre chaque collision
 - ◆ chocs élastiques (conservation de E_c)
 - ◆ Les molécules n'ont pas toutes la même vitesse, la même direction, ni la même E_c individuelle, mais E_c totale est constante

- **Résultats importants :**

$$PV = \frac{2}{3} \mathcal{N}.n \overline{E_C} \quad \overline{E_C} = \frac{3}{2} k.T$$

$$\mathcal{N} = 6,023.10^{23} .\text{mol}^{-1}$$

$$k = \frac{R}{\mathcal{N}} = 1,38066.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

ÉNERGIE CINÉTIQUE MOYENNE

Soient p molécules de masse m se déplaçant avec des vitesses $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3 \dots$ dans un cube :

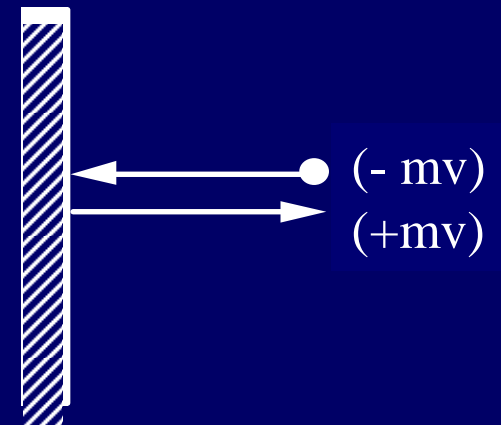
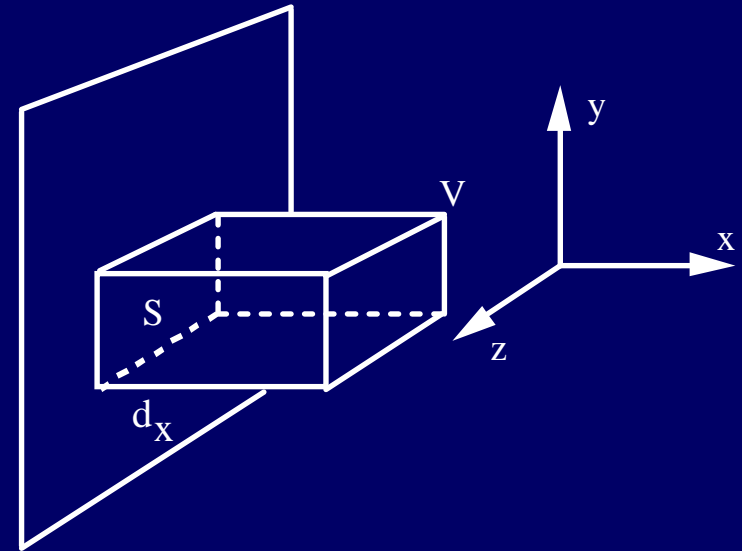
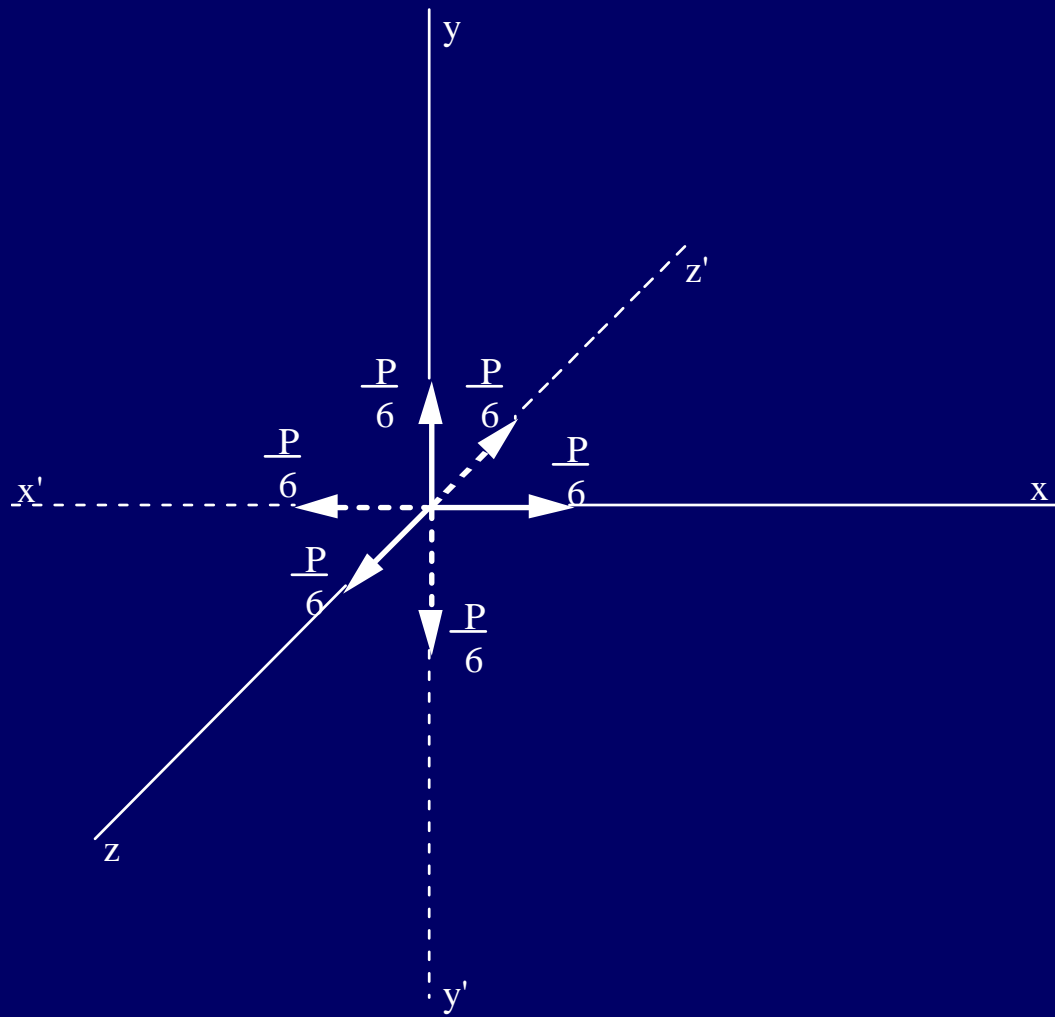
$$E_1 = 1/2 m v_1^2, \quad E_2 = 1/2 m v_2^2, \quad \dots \quad E_i = 1/2 m v_i^2$$

Energie cinétique moyenne : $\overline{E_c} = \frac{\sum E_i}{p} = 1/2 m v_e^2$

avec $v_e = \sqrt{\sum v_i^2 / p}$, vitesse quadratique moyenne (ou efficace)

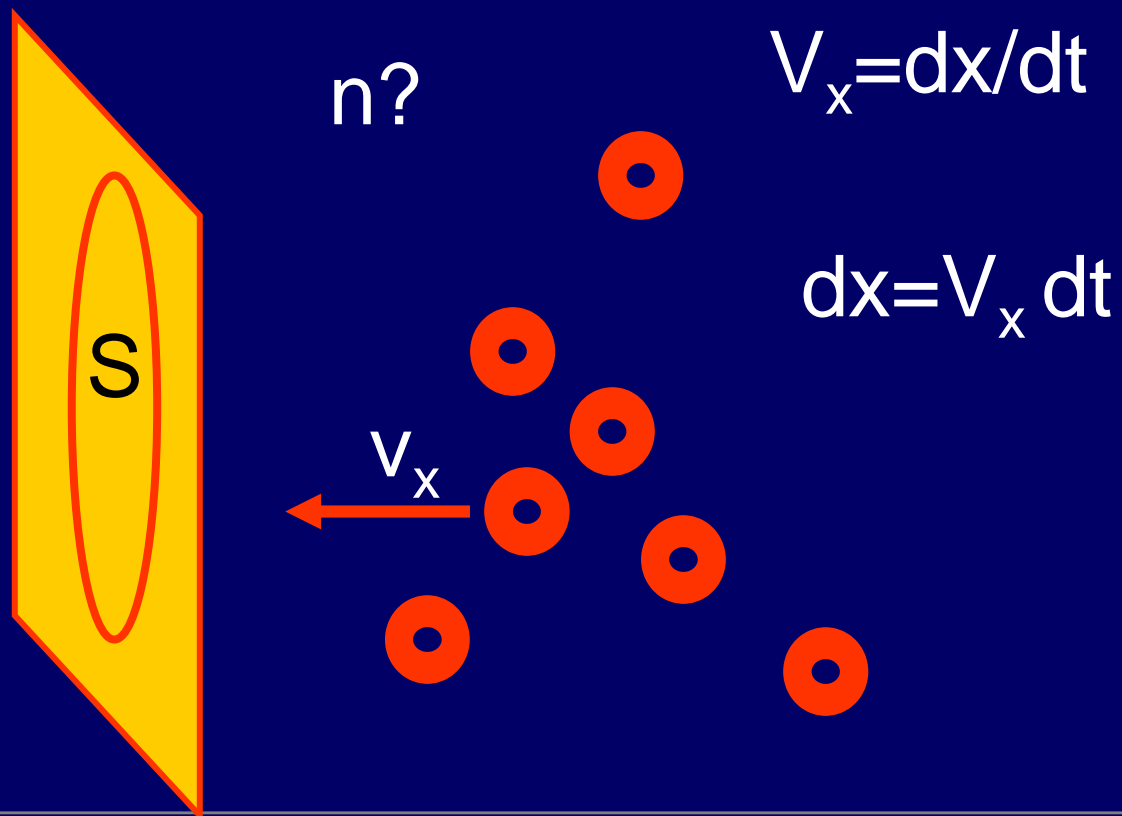
Le vecteur vitesse \vec{v}_i de chaque molécule peut se décomposer en trois ($\vec{v}_{ix}, \vec{v}_{iy}, \vec{v}_{iz}$) vecteurs composants selon les arêtes du cube.

En raison de la répartition isotrope des déplacements (au hasard), $p/3$ molécules se déplacent perpendiculairement à chaque face du cube et $p/6$ se dirigent vers une face ($p/6$ s'en éloignent).



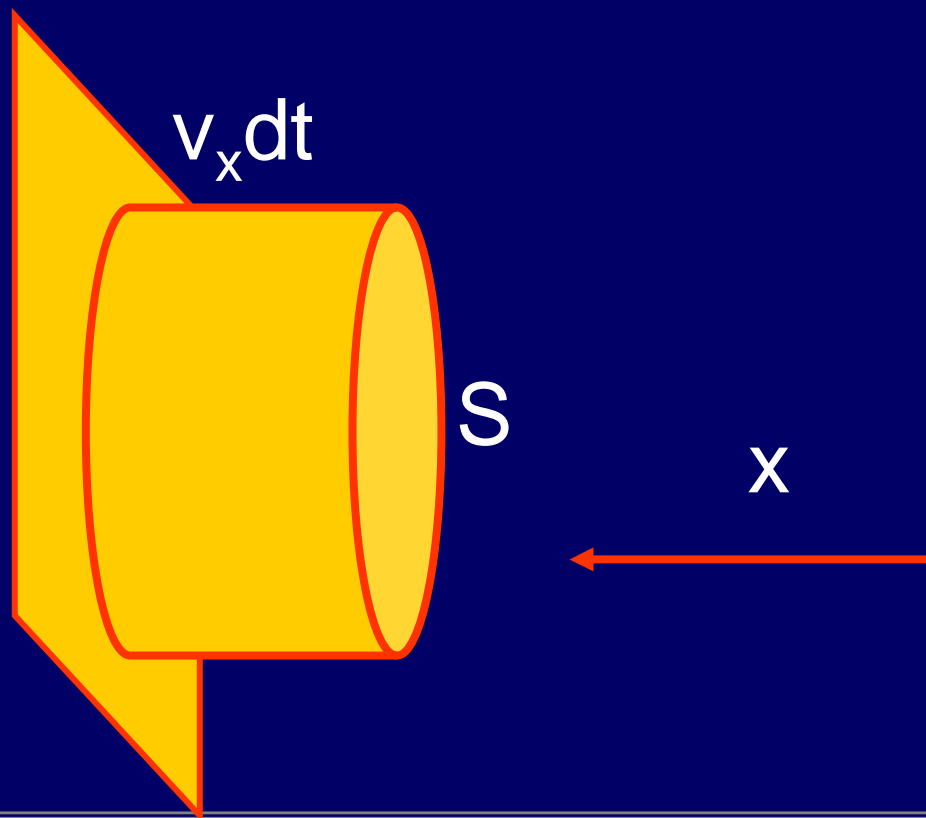
Théorie cinétique des gaz parfait

- n le nombre de molécules touchant la surface S , pendant l'unité de temps dt et de vitesse v_x .

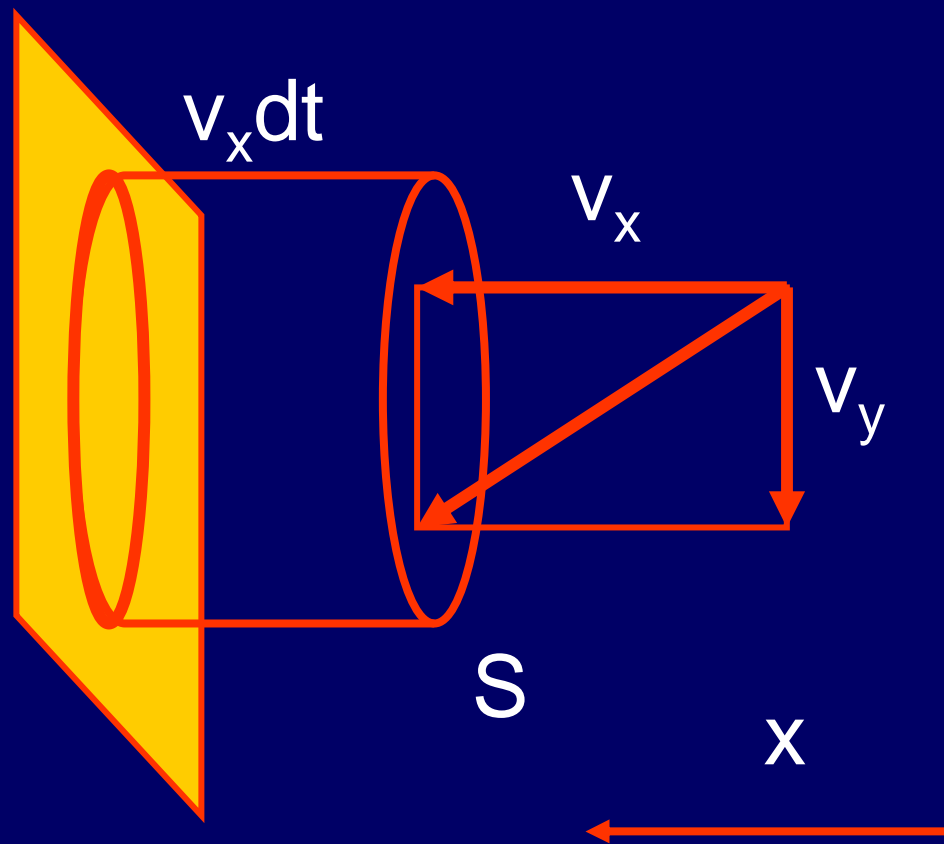


Théorie cinétique des gaz parfait

- Le volume est $v_x \cdot dt \cdot S$
- Le nombre de molécule est : $n = v_x dt S \cdot (N/V)$

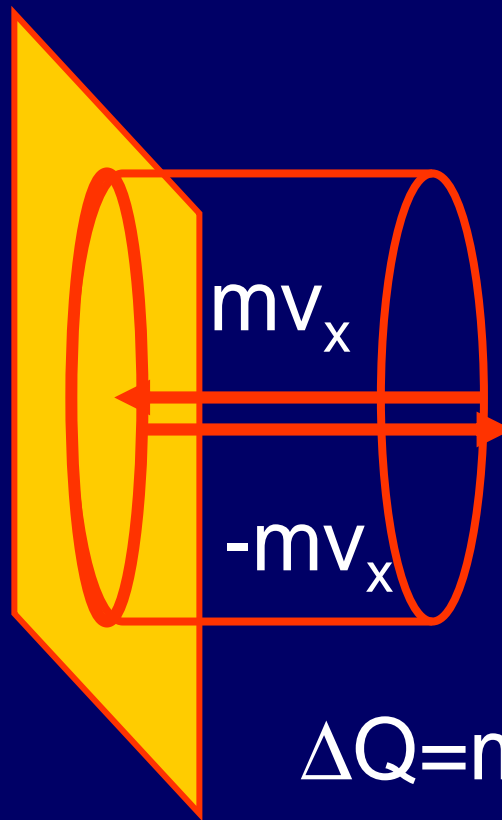


Théorie cinétique des gaz parfait



Théorie cinétique des gaz parfait

La variation de la quantité de mouvement au cours d'un choc sur la paroi est ΔQ :



$$\Delta Q = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

PRESSION D'UN GAZ PARFAIT (1)

- Lors d'un choc élastique d'une molécule gazeuse de masse m , de vitesse \vec{v} perpendiculaire à la paroi du cube, la molécule repart avec une vitesse $-\vec{v}$ et la **variation de quantité de mouvement** est $mv - (-mv)$, soit $2mv$.
- Dans le temps dt , la surface S de la paroi reçoit les molécules, contenues dans le volume Sdx , se déplaçant dans le sens xx' , soit $\frac{n_0}{6} \cdot Sdx$ si n_0 est le nombre de molécules par unité de volume.
- La quantité de mouvement totale communiquée à la paroi par ces molécules est :
$$\frac{n_0}{6} \cdot Sdx \cdot 2mv = \frac{n_0 S mv}{3} dx$$

PRESSIION D'UN GAZ PARFAIT (2)

- Le choc de ces molécules sur la paroi exerce une force F , reliée à la variation de quantité de mouvement par la **loi de Newton ($F.dt = m dv$)** :

$$F.dt = \frac{n_0.S.m.v.dx}{3}, \quad \text{d'où } F = \frac{n_0 S m v}{3} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{n_0 S m v^2}{3}$$

- En réalité, chaque molécule n'a pas la même vitesse v et pour l'ensemble des molécules, il faut considérer **la vitesse quadratique moyenne v_e** , d'où

$$F = \frac{n_0.S.m.v_e^2}{3}$$

- La pression P correspondante sur cette face est : $P = \frac{F}{S} = \frac{n_0.m.v_e^2}{3}$

- Pour l'ensemble des molécules ($N = n_0.V = \mathcal{N}.n$, si n est le nombre de moles de gaz) dans le volume V du cube :

$$P = \frac{\mathcal{N}.n.m.v_e^2}{3 V} = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{N}.n}{V} \bar{E}_C \quad (\text{puisque } \bar{E}_C = \frac{1}{2} m v_e^2)$$

- La pression P dépend donc de l'énergie cinétique moyenne des molécules \bar{E}_C et du nombre de molécules par unité de volume ($\mathcal{N}.n / V$)

CORRESPONDANCE DES ANALYSES MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE

$$PV = \frac{2}{3} \mathcal{N} n \overline{E_C} \quad \text{et} \quad PV = n R T \quad , \text{d'où} \quad \overline{E_C} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{\mathcal{N}} \cdot T$$

$$\overline{E_C} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

avec $k = \frac{R}{\mathcal{N}} = \frac{8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}{6,02.10^{23}.\text{mol}^{-1}} = 1,38066.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, constante de Boltzman

- **L'énergie cinétique moyenne d'un gaz parfait :**
 - ◆ ne dépend que de la température absolue et est **indépendante de la nature du gaz**
 - ◆ pour un gaz mono-atomique, est essentiellement de translation et égale à $3/2 kT$ ($1/2 kT$ par degré de liberté dans l'espace)
 - ◆ pour un gaz diatomique, associe translation ($3/2 kT$), rotation ($1/2 kT$) et vibration ($1/2 kT$) et est donc égale à $5/2 kT$
- **L'énergie totale (E)** des N molécules ($N = n \mathcal{N}$) d'un gaz "immobile" (sans déplacement du centre de masse du volume de gaz) et en l'absence de champ extérieur (énergie potentielle totale nulle), est la somme des énergies d'interaction mutuelle des molécules (supposée nulle pour les gaz parfaits) et de l'énergie d'agitation thermique $W_C = N \cdot \overline{E_C}$.

$$E = W_C = N \cdot \overline{E_C}$$

VITESSES DES MOLÉCULES DE GAZ PARFAITS

- La vitesse **quadratique** moyenne des molécules de gaz parfaits (v_e) est :

$$v_e = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{N} \cdot m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- ♦ proportionnelle à \sqrt{T}
- ♦ inversement proportionnelle à \sqrt{M} ($M = m \cdot \mathcal{N}$, masse molaire gaz)

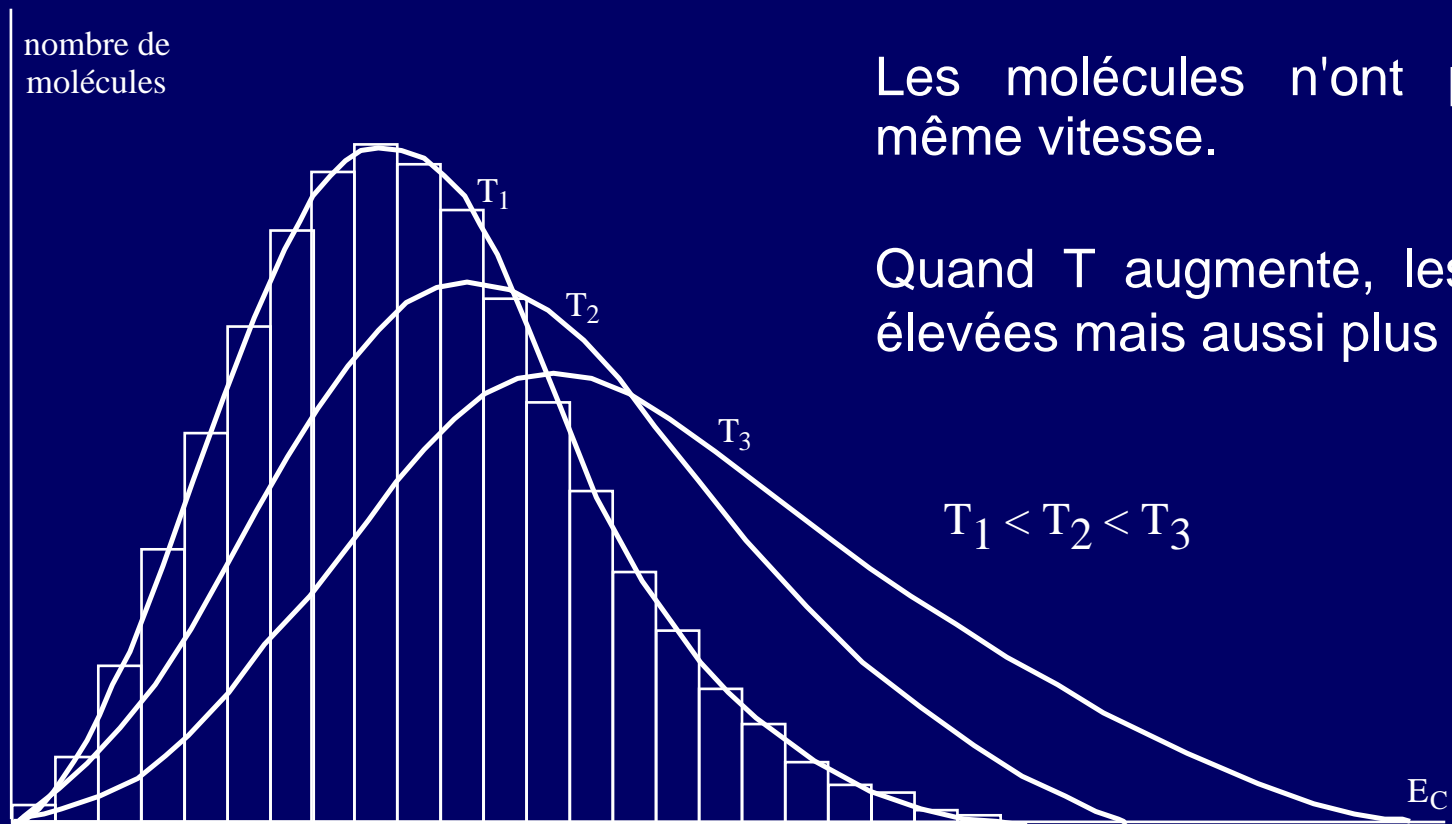
- La vitesse **moyenne** est

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot \mathcal{N} \cdot m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}$$

V (*)	0°C	25°C	1 000°C
		m/s ⁻¹	
H ₂ (M = 2.10 ⁻²)	1690	1 770	3 660
H ₂ O (M = 18.10 ⁻²)	---	590	1 220
O ₂ (M = 32. 10 ⁻²)	425	440	910

(*) : **R** en J. K⁻¹. kg⁻¹ et **M** en kg

DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE D'UN GAZ ET ÉVOLUTION AVEC LA TEMPÉRATURE



Les molécules n'ont pas toutes la même vitesse.

Quand T augmente, les E_c sont plus élevées mais aussi plus "dispersées".

$$T_1 < T_2 < T_3$$

DISTRIBUTION DE MAXWELL - BOLTZMANN

COMPORTEMENT DES GAZ RÉELS

- Dans les conditions usuelles, lorsque la pression est voisine de la pression atmosphérique, les écarts entre l'équation d'état théorique et l'expérience sont faibles (de l'ordre de 1 %).
- Lorsque la température diminue et que la pression augmente, c'est à dire lorsqu'on se rapproche des conditions de changement d'état, les relations de proportionnalité entre les variables d'état ne sont plus vérifiées.
- Les familles de courbes isothermes et isobares des gaz réels ont des allures très différentes de celles des gaz parfaits.
- Les gaz réels peuvent se liquéfier par compression et/ou refroidissement.

FAMILLE D'ISOTHERMES POUR UN GAZ RÉEL

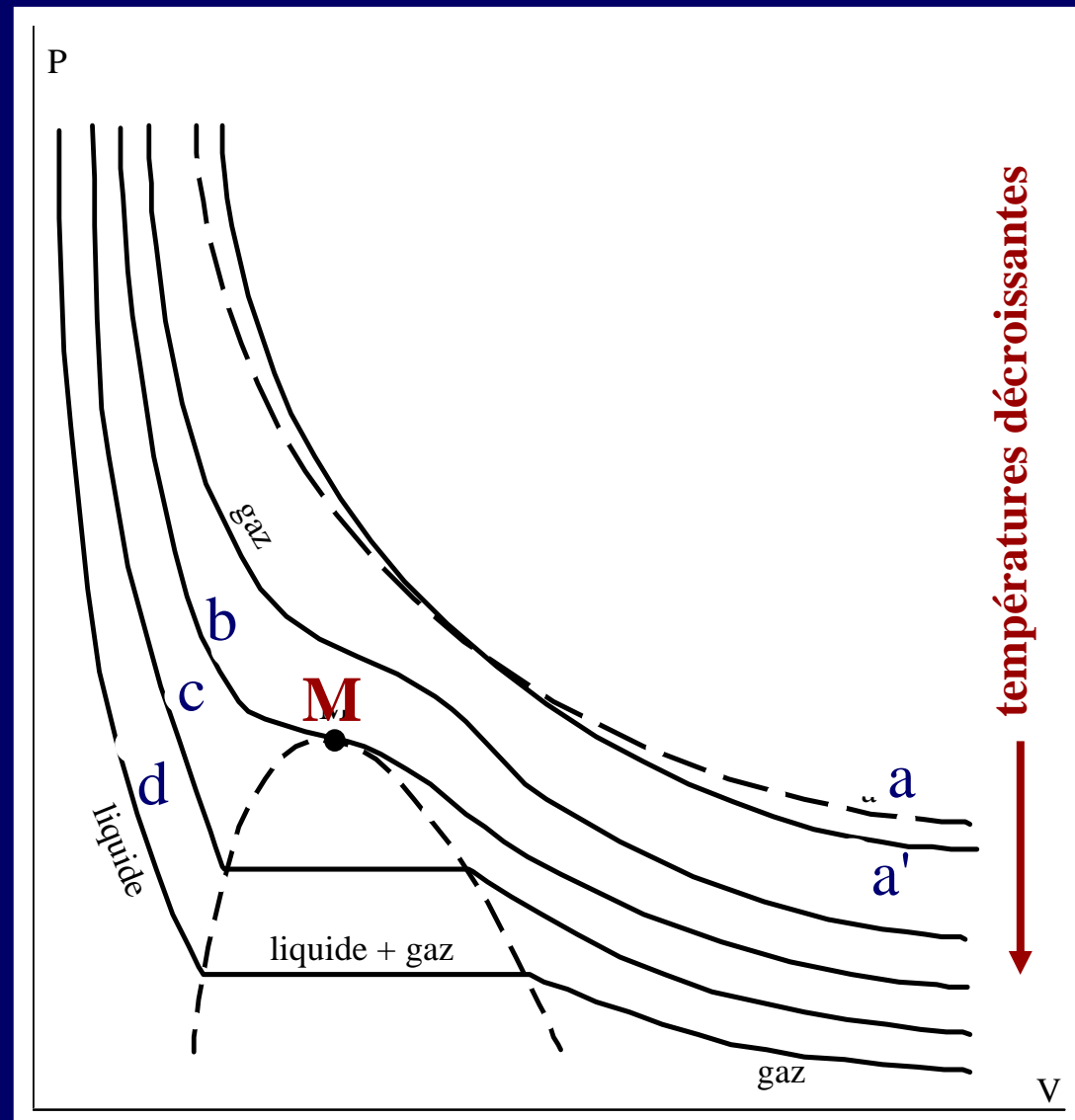
Les isothermes situées au-dessus du **point critique M** conservent approximativement l'allure hyperbolique des isothermes du gaz parfait ;

(a) : isotherme théorique,
(a') : isotherme réelle.

L'isotherme (b) correspond à la température au-dessous de laquelle le gaz peut se liquéfier, sous une pression suffisante ; **sa forme est perturbée mais elle concerne toujours le gaz seul.**

Les isothermes (c) et (d) comportent trois parties correspondant (de droite à gauche) au gaz seul, au gaz en présence d'une quantité variable de liquide, et au liquide seul.

La liquéfaction commence pour une valeur de la pression qui dépend de la température. Elle s'effectue à pression constante et **la pression ne peut recommencer à augmenter qu'après la disparition de la totalité du gaz.**

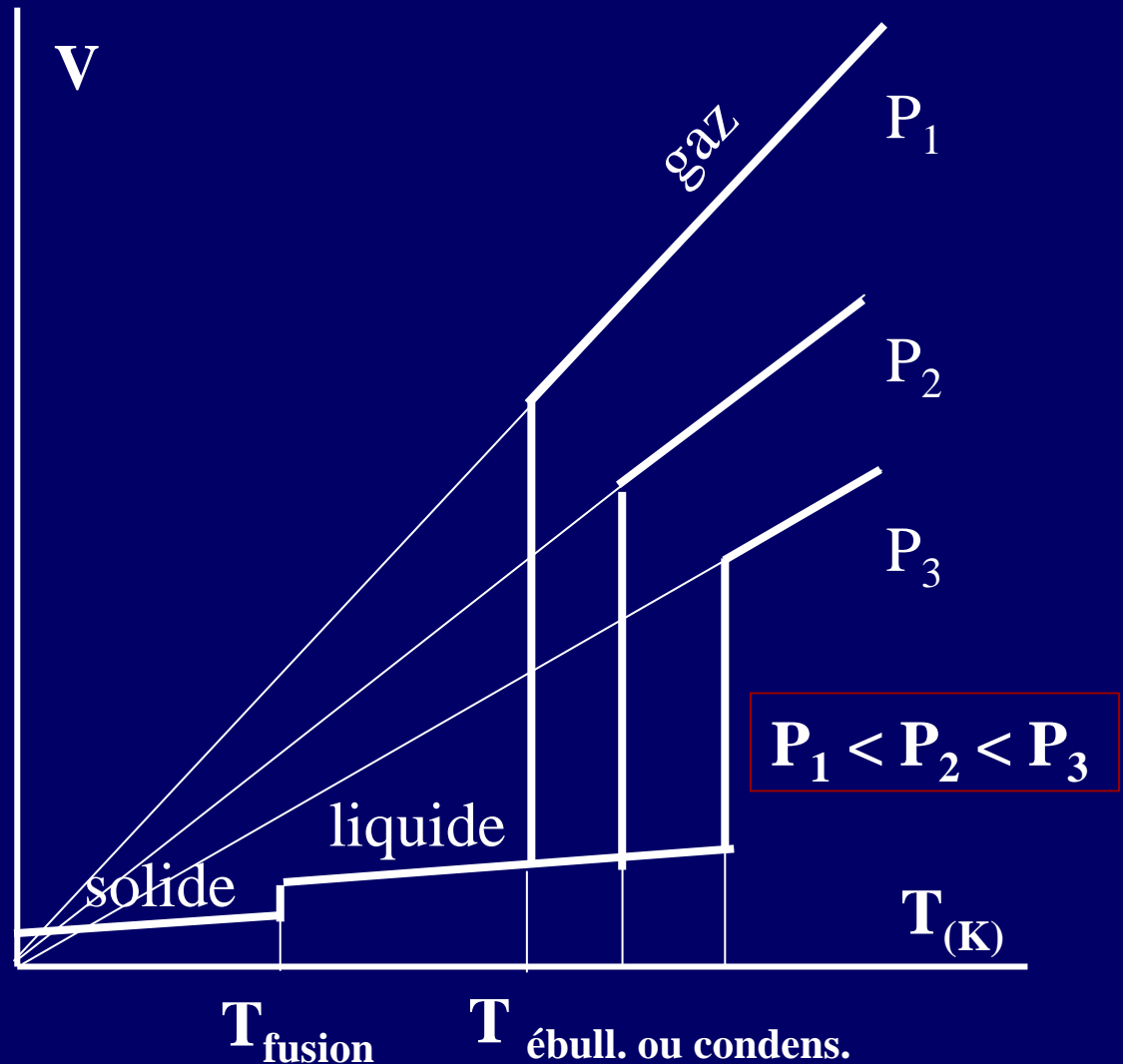


FAMILLE D'ISOBARES POUR UN GAZ RÉEL

Par refroidissement, un gaz réel se condense en un liquide qui, ensuite, se solidifie. Le liquide et le solide ont un volume beaucoup plus faible que celui du gaz qui varie peu avec la température et n'est pas nul à 0 K.

Les températures de fusion varient très peu avec la pression.

Les températures d'ébullition ou de condensation sont beaucoup plus influencées par la pression.



ORIGINES DES ÉCARTS OBSERVÉS

Correction de Van der WAALS (1)

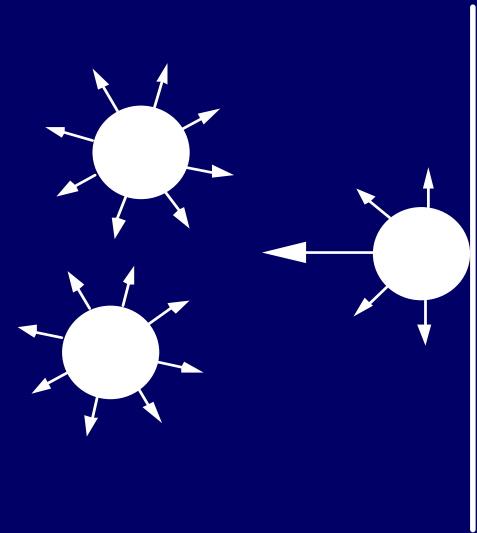
- Les molécules ne sont plus "ponctuelles". Elles ont un volume propre et le volume dont elles disposent (v) est donc inférieur au **volume apparent (V)** :

$$v = V - b \quad \text{avec } b, \text{ covolume}$$

- Les molécules ne sont plus indépendantes les unes des autres et, en raison de densités plus élevées, les forces d'interactions de Van der Waals cessent d'être négligeables.

- ♦ *A l'intérieur du volume gazeux*, les forces d'attraction s'équilibrent.

- ♦ *Au contact de la paroi*, la résultante des forces d'attraction est dirigée vers l'intérieur. La pression exercée est **moindre que celle qu'exercerait un gaz parfait**.



CORRECTION DE VAN DER WAALS (2)

- La pression mesurée p diffère donc de la pression théorique (P , thermique ou cinétique) par une "pression interne" (π): $p = P - \pi$
- La pression interne π dépend du nombre de molécules par unité de volume d'une double façon :
 - Plus ce nombre est grand \rightarrow plus les chocs sur la paroi sont nombreux
 - \rightarrow moins les chocs sont violents sur la paroi, car les forces d'interactions sont importantes et freinent les molécules

Cette "double influence" se manifeste par une dépendance de π suivant le carré de la densité de gaz ou, ce qui revient au même, suivant l'inverse du volume au carré: $\pi = \frac{a}{V^2}$

CORRECTION DE VAN DER WAALS (3)

- Equation de Van der Waals décrivant le comportement des gaz réels :

$$\left(p + n^2 \cdot \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = n RT \quad (\text{pour } n \text{ moles})$$

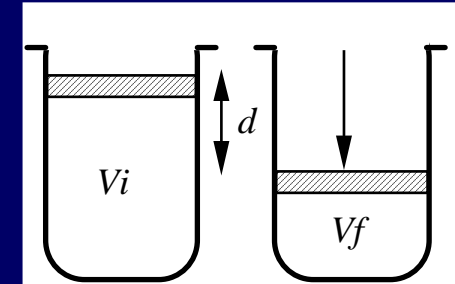
- Exemples :

Pour 1 mole de gaz	a (L ² .atm. mol ⁻²)	b (L. mol ⁻¹)
He	0,034	0,024
Xe	4,194	0,051
CH ₃ Cl (m.polaire)	7,741	0,065
CH ₃ -CH ₂ OH (l.hydrogène)	12,020	0,084

- Un gaz réel aura un comportement voisin d'un gaz parfait quand :**
 - faible masse molaire
 - molécule non polaire
 - grand volume disponible et donc faible pression (a/V^2 négligeable et, de même, b devant V)
 - température élevée, éloignée du point de condensation

TRAVAIL DE COMPRESSION OU DE DÉTENTE D'UN GAZ

- Compression d'un gaz dans une enceinte fermée par un piston en appliquant une **force non constante**, perpendiculaire à la surface S du piston.



- En décomposant la course du piston en petits déplacements infinitésimaux pour que la force (donc la pression) puisse être considérée comme constante, le travail de compression est, **à température constante et dans cette transformation réversible** :

$$dW = - P d V \quad \text{et} \quad W = - \int_{V_i}^{V_f} P \cdot d V$$

Le signe (-) correspond au fait qu'une diminution de volume ($V_i < V_f$) correspond à un travail reçu par le gaz, donc positif par convention en thermodynamique.

TRAVAIL D'UN GAZ PARFAIT

- Dans le cas d'un gaz parfait et à température constante, $P = \frac{nRT}{V}$, d'où :

$$dW = - PdV = - n RT \frac{dV}{V}$$

$$W = - n RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = n RT \text{Ln} \frac{V_i}{V_f}$$

- Si la compression (ou la détente) est isotherme :

$$P_i V_i = P_f V_f = n RT \quad \text{et} \quad W = n RT \text{Ln} \frac{P_f}{P_i}$$

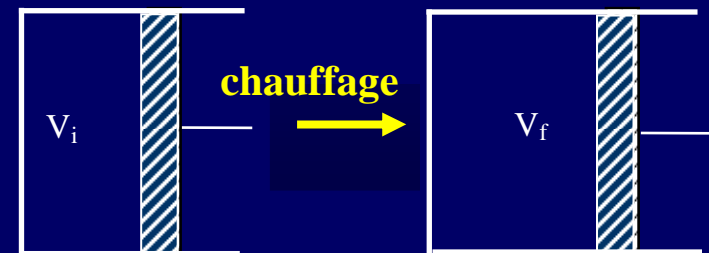
- Le travail de compression (ou de détente) isotherme d'un gaz parfait correspond à un échange de chaleur avec l'extérieur, l'énergie interne du gaz restant constante ($E = \mathcal{N} \cdot \overline{E_c} = a \cdot T$) et ne dépend que des pressions initiale P_i et finale P_f

NOTION DE CHALEUR (1)

- Dans le cas d'un gaz parfait, nous avons vu que l'énergie interne E de N molécules était la somme de leurs énergies cinétiques (essentiellement de translation) et qu'elle était proportionnelle à la température T du gaz :

$$E = N \cdot \overline{E_c} = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T$$

- Q est une **grandeur extensive**, proportionnelle à la quantité de matière. Des réservoirs thermiques peuvent donc contenir une même quantité de chaleur à des températures différentes (et des quantités de chaleur différentes à la même température).
- En chauffant un volume de gaz fermé par un piston léger, le volume se dilate de v_i à v_f et fournit du travail en déplaçant le piston contre la pression atmosphérique



$$\left[W = - P (V_f - V_i) \right]$$

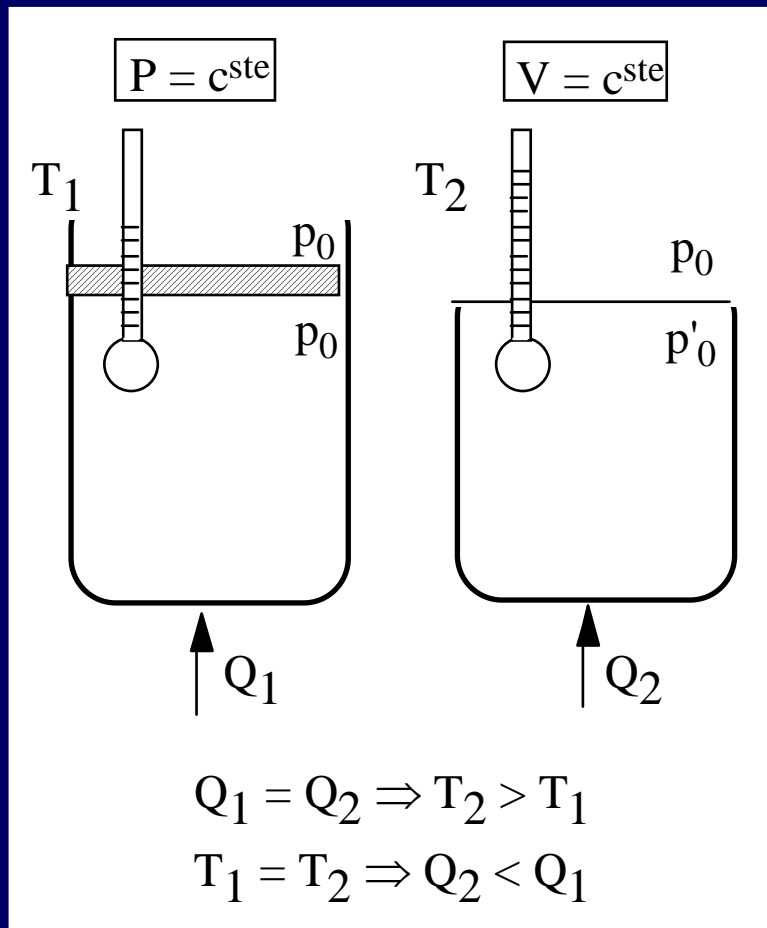
NOTION DE CHALEUR (2)

- Historiquement, l'unité de chaleur est la *calorie (cal)*, quantité nécessaire pour élever d'un degré (entre 14,5°C et 15,5°C) un gramme d'eau. Mais une quantité de chaleur pouvant donner naissance à du travail, on utilise une même unité, le *joule (J)* :

$$\text{cal} = 4,184 \text{ J}$$

- *La capacité spécifique massique* (ou capacité calorifique massique) est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un *gramme* de substance de 1 degré ($\text{cal.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ou $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$).
- *La capacité calorifique molaire* est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une *mole* de substance de 1 degré ($\text{cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ou $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).
- Pour l'eau (et d'autres liquides), la chaleur massique varie peu avec la température $c = 4,184.103 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ à 37°C

CAPACITES CALORIFIQUES DES GAZ PARFAITS



- Selon que l'on chauffe à pression ou à volume constants, la même quantité de chaleur ($Q_1 = Q_2$) ne permet pas d'atteindre la même température

$$(T_{\text{volume cst}} > T_{\text{pression cst}})$$

- Pour l'air à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$

$$c_p = 1,006.103 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

$$c_v = 0,720.103 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

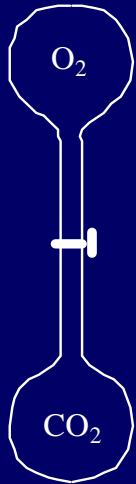
- Capacités calorifiques molaires :

$$C_p = M c_p \quad \text{et} \quad C_v = M c_v$$

avec M , masse molaire

c_p et c_v , capacités calorifiques massiques à pression et volume constants

DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE



- La communication entre deux ballons contenant respectivement de l'oxygène et du gaz carbonique à la même température et à la même pression aboutit à un mélange identique dans les deux ballons en raison de leur diffusion.

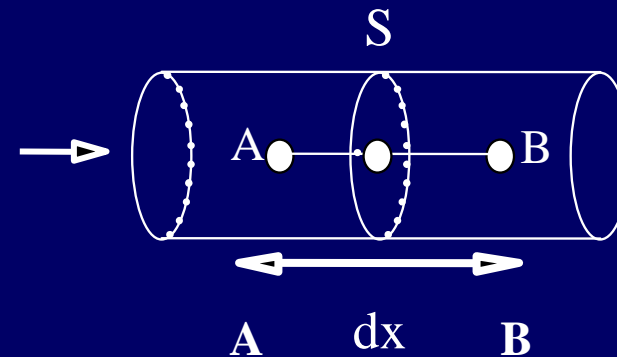
D_i , coefficient de diffusion du gaz, dépend du gaz et varie, avec la vitesse des molécules et avec l'inverse de la racine carré de la masse molaire du gaz (M).

$$D_i = k / \sqrt{M}$$

DIFFUSION EN PHASE GAZEUSE

Dans l'intervalle $d t$, $d n_i$ moles d'un gaz diffusent à travers la section S :

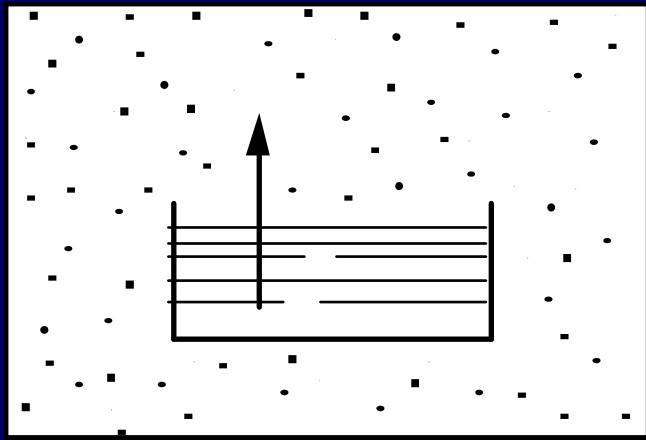
$$d n_i = - D_i \cdot S \cdot \frac{d p_i}{d x} d t$$



- ◆ D_i , coefficient de diffusion du gaz
- ◆ $d p_i$ est la différence de pression partielle du gaz considéré entre A et B, de part et d'autre de la surface S
- ◆ Le signe (-) signifie que la diffusion s'effectue du potentiel chimique plus élevé ($\mu = \mu_0 + RT \ln P$) vers le potentiel plus bas (i.e. : de la haute vers la basse pression)
- ◆ Au terme de la diffusion, les deux gaz ont atteint le même potentiel chimique (même P_i finale dans les deux ballons)

CAS PARTICULIER DE LA DIFFUSION :

1. EVAPORATION



- La vitesse d'évaporation v est égale à :

$$v = k S \frac{(f - p)}{p}$$

S = surface d'échange

f = pression saturante de vapeur

p = pression partielle de la vapeur dans l'atmosphère gazeuse

k = constante de proportionnalité

- Pour une température donnée, l'évaporation se poursuit jusqu'à ce que l'atmosphère soit saturée ($f = p$) et alors, autant de molécules s'échappent du liquide et y retournent.

2. DISSOLUTION D'UN GAZ DANS UN LIQUIDE

- Les particules de gaz arrivent à la surface du liquide avec une certaine force (qui crée une certaine pression) et certaines pénètrent dans le liquide → *La quantité de gaz dissous est proportionnelle à la pression partielle du gaz (p_i).*
- Dans le liquide (interactions intermoléculaires plus fortes), certaines molécules de gaz vont rester sous l'action de ces interactions → *La nature du liquide influe sur la quantité de gaz dissous (coefficient de solubilité)*
- Si on élève la température du liquide, la vitesse des molécules de gaz dissous augmente et elles ont tendance à quitter le liquide → *Le coefficient de solubilité diminue lorsque la température augmente.*
- La dissolution cesse lorsque le potentiel chimique du gaz ($\mu = \mu_0 + RT \ln P$) est le même dans les deux phases, gazeuse et liquide.

2. DISSOLUTION D'UN GAZ DANS UN LIQUIDE

- **Loi de Henry** : lorsque la pression partielle d'un gaz (p_i) est exprimée en atmosphères, le volume de gaz dissous (V), exprimé en STPD par unité de volume de liquide, est égal à :

$$V_{STPD} = s_i \cdot p_i \cdot V_{\text{liquide}}$$

- Exemples de **coefficients de solubilité, s_i** (ml de gaz/ml de liquide par atm):

Dans l'eau	0°	15°	30°
CO ₂	1,713	1,075	0,760
O ₂	0,049	0,037	0,027

Dans différents milieux à 37°C	Eau	Plasma	Sang total
CO ₂	1,713	1,075	0,760
O ₂	0,049	0,037	0,027

FAMILLE D'ISOBARES POUR UN GAZ RÉEL

Par refroidissement, un gaz réel se condense en un liquide qui, ensuite, se solidifie. Le liquide et le solide ont un volume beaucoup plus faible que celui du gaz qui varie peu avec la température et n'est pas nul à 0 K.

Les températures de fusion varient très peu avec la pression, alors que les températures d'ébullition ou de condensation sont beaucoup plus influencées par la pression.

